

**ZUM KORROSIONSVERHALTEN VON
FERRITISCH-AUSTENITISCHEN STÄHLEN IN
HEIßEN KONZENTRIERTEN NATRONLAUGEN**

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
IRIS LEWANDOWSKI geb. Auel
aus Velbert

Bochum 1988



ZUM KORROSIONSVERHALTEN VON
FERRITISCH-AUSTENITISCHEN STÄHLEN IN
HEIßEN-KONZENTRIERTEN NATRON-LÖSUNGEN



DISSERTATION
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
an der Ruhr-Universität Bochum

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**ZUM KORROSIONSV ERHALTEN VON
FERRITISCH-AUSTENITISCHEN STÄHLEN IN
HEIßEN KONZENTRIERTEN NATRONLAUGEN**

DISSERTATION
*zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum*

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
IRIS LEWANDOWSKI *geb. Aubel*
aus Velbert

Bochum 1988

Meinem Mann gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1984 bis Februar 1988 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. Günter Schmitt möchte ich mich sehr herzlich für die interessante Themenstellung und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit bedanken.

Herrn Prof. Dr. Michael Pohl danke ich für sein Interesse und die Übernahme des Korreferates. Außerdem möchte ich ihm und seinen Mitarbeitern für die freundliche Hilfe bei werkstoffkundlichen Untersuchungen und die informativen Diskussionen danken.

Mein Dank gilt der Bayer AG, Leverkusen, für die Bereitstellung der finanziellen Mittel und besonders Herrn Dr. E.-M. Horn und seinen Mitarbeitern für die vielen informativen Gespräche und die tatkräftige Unterstützung.

Ebenso möchte ich allen Angehörigen des Lehrstuhls, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen Dank aussprechen.

Gliederung

1.	Einleitung	1
2.	Stand des Wissens zum Verhalten von Stählen in NaOH-Systemen	3
2.1.	Ferritisch-austenitische Stähle	3
2.2.	Austenitische Stähle	8
2.3.	Ferritische Stähle	14
3.	Eigene Experimente	16
3.1.	Verwendete Werkstoffe	17
3.2.	Legierungseinfluß in siedenden NaOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration	19
3.2.1.	Korrosionsverhalten (Massenverlust)	19
3.2.1.1.	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	19
3.2.1.2.	Experimente in siedender 70%iger NaOH	20
3.2.1.3.	Experimente in siedender 60%iger NaOH	28
3.2.1.4.	Experimente in siedender 50%iger NaOH	30
3.2.1.5.	Experimente in siedender 40%iger NaOH	32
3.2.1.6.	Experimente in siedender 30%iger NaOH	33
3.2.1.7.	Experimente in siedender 20%iger NaOH	34
3.2.1.8.	Vergleich der Ergebnisse	35
3.2.2.	Abhängigkeit der Deckschichtzusammensetzung von der Legierung und der Korrosionszeit	38
3.2.2.1.	Experimentelle Bedingungen	38
3.2.2.2.	Werkstoff 1.4462	38
3.2.2.3.	Werkstoff URANUS 50	42
3.2.2.4.	Werkstoff Feralium 255	47
3.2.2.5.	Werkstoff Sandvik SAF 2304	50
3.2.2.6.	Werkstoff URANUS 35N	52
3.2.2.7.	Ergebnisse	55
3.2.3.	ESCA-Untersuchung der Korrosionsproduktdeckschichten	56

3.3.	Parameterstudie am Beispiel des Werkstoffs 1.4462	59
3.3.1.	Experimentelle Bedingungen	59
3.3.2.	Einfluß der Temperatur in 50 und 60%iger NaOH	59
3.3.3.	Einfluß der Belüftung	65
3.3.4.	Verhalten der Schweißnaht in 60%iger NaOH in Abhängigkeit von der Temperatur	67
3.3.5.	Studium der Ursachen von Passivierungserscheinungen	71
3.3.5.1.	Sättigung der Lösung mit Korrosionsprodukten	71
3.3.5.2.	AAS-Analyse des Korrosionsmediums	72
3.4.	Strömungseinfluß	75
3.4.1.	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	75
3.4.2.	Ergebnisse	76
3.5.	Elektrochemisches Verhalten	83
3.5.1.	Entwicklung einer geeigneten Meßanordnung für elektrochemische Messungen in hochkonzentrierter NaOH bei hohen Temperaturen	83
3.5.2.	Temperatur- und Konzentrationseinfluß in 50 und 60%iger NaOH	91
3.6.	Zur Frage rißbildender Korrosion	102
3.6.1.	Experimente unter konstanter Verformung	102
3.6.2.	Experimente mit konstanter Dehnrage	108
3.6.2.1.	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	108
3.6.2.2.	Einfluß der Dehnrage in Abhängigkeit von der Konzentration	111
3.6.2.3.	Einfluß der Belüftung	116
3.6.2.4.	Verhalten der Schweißnaht	116
3.6.2.5.	Einfluß des Potentials	117
3.6.2.6.	Bestimmung der Textur des Werkstoffs 1.4462	119
3.6.2.7.	REM- und EDX-Analysen	122
4.	Zusammenfassung	132
5.	Literaturverzeichnis	135
6.	Anhang	139

1. Einleitung

Die Aufgabe dieser Arbeit war es, das Korrosionsverhalten von nichtrostenden zweiphasigen Stählen in heißen konzentrierten Natronlauge zu untersuchen. Der technische Hintergrund liegt bei Werkstoffproblemen im Chemieanlagenbau. Hier werden Werkstoffe, die von konzentrierten Natronlauge möglichst wenig angegriffen werden, z.B. für die Chlor-Alkali-Elektrolyse benötigt. Das alte Hg-Verfahren ist aufgrund von Umweltproblemen weitgehend durch das Diaphragma- und das Membran-Verfahren ersetzt worden. Die hierbei anfallende Natronlauge hat eine Konzentration von ungefähr 12 bzw. 28%. In speziellen Verdampfern wird die Natronlauge dann bei Temperaturen bis zu 160°C auf ca. 50% konzentriert. Hierbei sind auch Aufkonzentrierungen von mehr als 50% möglich. Unter diesen Bedingungen erleiden die meisten Stähle schnell starke Korrosionsschäden.

Sehr gut bewährt haben sich beim Umgang mit konzentrierten Natronlauge Apparate aus Nickel. Da dieser Werkstoff aber sehr kostspielig ist, besteht ein großes Interesse, einen möglichst gleichwertigen, aber billigeren Werkstoff zu finden. Neben dem Kostenfaktor besitzen Apparaturen aus Nickel noch einen weiteren Nachteil. Die gute Korrosionsbeständigkeit des Nickels besteht hauptsächlich in ruhenden Medien, während strömende Natronlauge, wie sie während des Aufkonzentrierungsprozesses vorkommt, Korrosionsschäden bewirkt, die durch den Gehalt an Chlorid und Sauerstoff noch verstärkt werden.

Ein weiterer Bereich, in dem hohe Alkalikonzentrationen zu Korrosionsproblemen führen können, ist der Betrieb von Druckwasserreaktoren und Dampfgeneratoren. Hier wird jedoch ein Temperaturbereich von 200 bis 300 °C angesprochen. Als Werkstoffe kommen hauptsächlich austenitische Stähle und hoch Ni-haltige Legierungen in Frage.

Für diese Arbeit sind jedoch mehr die Arbeitsbedingungen des NaOH-Eindampfprozesses nach der Chloralkali-Elektrolyse von Interesse, so daß sich die Frage nach dem Werkstoffverhalten in konzentrierten Natronlauge nur für Temperaturen stellt, die gleich oder unter der jeweiligen Siedetemperatur bei Normaldruck liegen.

Als mögliche Ersatzstoffe für Ni sind grundsätzlich un- und niedriglegierte ferritische Stähle, Superferrite und Austenite denkbar. Eine weitere Möglichkeit sind ferritisch-austenitische Stähle. Einige Arbeiten beschäftigen sich auch mit dem Einsatz von hoch Cr-haltigen Ferriten beim Umgang mit heißen konzentrierten NaOH-Lösungen. In der chemischen Industrie werden Ferrite häufig benutzt, da sie wesentlich billiger sind als Ni-haltige Stähle. In chloridhaltigen Medien sind sie widerstandsfähig gegen Spannungsrißkorrosion.



Obwohl die ferritischen Stähle mit steigendem Cr-Gehalt weniger chemisch angegriffen werden, so sind hoch Cr- haltige Ferrite aber doch anfällig gegen interkristalline Korrosion, und wenn die Legierung erhitzt wird gegen die sogenannte 475 °C-Versprödung, sowie σ -Versprödung. Ferrite zeigen in konzentrierten Laugen eine sehr gute Beständigkeit gegen ebenmäßige Korrosion, was durch die Erhöhung des Cr-Gehaltes noch verbessert werden kann. Ein entscheidender Nachteil dieser Stähle ist aber ihre Anfälligkeit in alkalischen Medien gegen Spannungsrißkorrosion (SpRK), bei der hauptsächlich interkristalline Risse auftreten. Hierfür verwendet man auch den Begriff der Laugensprödigkeit. Reine Austenite besitzen im allgemeinen eine zu hohe Korrosionsrate, um unter den hier relevanten Bedingungen eingesetzt werden zu können.

In dieser Arbeit soll nun untersucht werden, inwieweit sich die Gefügestruktur der ferritisch-austenitischen Stähle auch auf ihr Korrosionsverhalten in konzentrierten Natronlaugen auswirkt. Das heißt es soll festgestellt werden, ob die Korrosionsrate aufgrund des Ferritanteils relativ gering ist und die gefürchtete Laugensprödigkeit durch den Austenitanteil verhindert werden kann. Für die Experimente sind ferritisch-austenitische Stähle mit unterschiedlicher Legierungszusammensetzung ausgewählt worden, um eventuell Aufschluß über den Einfluß einzelner Legierungspartner auf das Korrosionsverhalten zu erhalten.

Da in alkalischen Medien die Spannungsrißkorrosion ein bedeutendes praktisches Korrosionsproblem darstellt wurden auch in dieser Arbeit Versuche durchgeführt, die sich mit diesem Phänomen beschäftigen.

2. Stand des Wissens zum Verhalten von Stählen in NaOH-Systemen

2.1. Ferritisch-austenitische Stähle

Über das Korrosionsverhalten von ferritisch-austenitischen Stählen in konzentrierten Natronlauge ist in der Literatur, im Gegensatz zur Korrosion in Säuren, nicht viel bekannt.

Orientierende Untersuchungen des Korrosionsverhaltens einiger unterschiedlicher ferritisch-austenitischer Werkstoffe in Natronlauge wurden von Schlecker /1/ vorgenommen. Dabei wurde die Korrosion der ferritisch-austenitischen Stähle 1.4462, A 905 und Ferralium 255 (Zusammensetzung siehe Tabelle 1) in Abhängigkeit von der Temperatur und der NaOH-Konzentration untersucht. Zum Vergleich wurden auch zwei austenitische Stähle, 1.4541 und 1.4571, getestet. Die Versuche wurden in 20 bis 50%iger NaOH bei Temperaturen von 80 °C bis zur Siedetemperatur bzw. bis 120 °C durchgeführt. Die Korrosionsraten nehmen hiernach sowohl mit der Temperatur als auch mit der Konzentration zu. Die ferritisch-austenitischen Stähle erwiesen sich in Natronlauge als wesentlich resistenter als die getesteten Austenite. In 50%iger NaOH liegt die Abtragsrate der 2-phasigen Stähle bei 100 °C ungefähr bei 0,1 mm/a. Bei den meisten Versuchsbedingungen besaß der Stahl A 905 die geringste Abtragsrate. Von den Ferrit-Austeniten verhielt sich der 1.4462 in der Regel am schlechtesten.

Die Untersuchungen wurden an Schlaufenproben durchgeführt, von denen keine Spannungsrißkorrosion erlitt. Vom Werkstoff A 905 wurden auch Rundzugstäbe unter konstanter Last getestet, bei denen nach einer Standzeit von 2000 h in 40 und 50%iger NaOH keine SprK festgestellt werden konnte.

In anderen Untersuchungen wurden neben mehreren unterschiedlichen Stahlsorten auch die beiden ferritisch-austenitischen Stähle Ferralium 255 und 3 RE 60 getestet /2/. Unter anderem wurden Versuche zu allgemeiner abtragender Korrosion auch in Natronlauge durchgeführt. Die Konzentration betrug dabei 50% und die Lösung befand sich bei Siedetemperatur. In allen untersuchten Korrosionsmedien (außer in 50%iger NaOH wurde auch in H_2SO_4 , H_2SO_4+NaCl und HCl getestet), besaß Ferralium 255 die geringste Abtragsrate.

In siedender 50%iger NaOH fanden Manning et al. /2/ eine Abtragsrate für Ferralium 255 von 0,045 mm/a, während Schlecker /1/ bei seinen Versuchen sehr viel höhere Werte feststellte. Dieselbe Korrosionsrate wie für Ferralium 255 wurde auch für den hoch Ni-haltigen Stahl 20 CB-3 (Tab. 1) gefunden. Mit 0,73 mm/a lag der getestete Austenit vom Typ 317 L (Tab. 1) deutlich höher. Einen absolut indiskutablen Massenverlust von 6 mm/a erlitt allerdings der Ferrit-Austenit 3 RE 60 (Tab. 1).

Tabelle 1: Zusammensetzung der in der Literaturübersicht genannten Stähle (Massen-%)

Werkstoff- klasse	Werkstoff	W.-Nr.	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N	Cu	Lit.
Ferrit- Austenit	X2CrNiMoN225	1.4462	≤0,03	≤1,0	≤2,0	21,0-23,0	2,5-3,5	4,5-6,5	0,08-0,2		
	A905		≤0,04		5,8	25,5	2,3	3,7	0,37		
	Ferrallum 255		≤0,04		≤1,5	24,0-27,0	4,0	6,5	0,10-0,25	2,0	
	3RE 60		≤0,03	1,7	1,5	18,5	2,7	4,9	0,07		
Austenit	X10CrNiTi189	1.4541	≤0,08	≤1,0	≤2,0	17,0-19,0	-	9,0-12,0			
	X10CrNiMoTi189	1.4571	≤0,1	≤1,0	≤2,0	16,5-18,5	2,0-2,5	10,5-13,5			
	AISI Typ 304		≤0,08	≤1,0	≤2,0	18,0-20,0	-	8,0-10,5			
	AISI Typ 316		0,09	0,4	1,7	17,3	2,6	11,3			/35/
	AISI Typ 317L		≤0,03	≤1,0	≤2,0	18,0-20,0	3,0-4,0	11,0-15,0			
Hoch Ni- haltige Legierungen	20 CB 3	Ist				20,0	2,5	34,0		3,5	/2/
	Incoloy 800	Soll	0,04			20,5	-	32,0		0,3	
	Inconel 600	Soll	≤0,15			≤17,0	-	≥72,0		0,5	
Ferrit	AISI Typ 405		≤0,08	≤1,0	≤1,0	11,5-14,5	-	-			
	EB 26-1	Ist	0,002	0,3	0,03	25,4	1,07	0,09	0,01		/3,59,60/

Eine Erklärung, warum sich die beiden ferritisch-austenitischen Stähle so stark unterscheiden, wird in der Literatur /2/ nicht gegeben. In ihrer Legierungszusammensetzung unterscheiden sie sich hauptsächlich im Cr- und Cu-Gehalt. Für Ferralium 255 kann man feststellen, daß der Abtrag in der Natronlauge deutlich höher ist als bei den in Säure durchgeführten Versuchen /2/.

Der ferritisch-austenitische Stahl Sandvik 3 RE 60 (Tab. 1) wurde zusammen mit einigen Ferriten und einem Austenit auch in 10%iger NaOH bei 332 °C getestet /3/. Für die Untersuchungen wurden Spannringsproben verwendet. Nach einer Auslagerungszeit von 200 Tagen zeigten alle Proben des 3 RE 60 einen starken Korrosionsangriff, der allerdings von der Wärmebehandlung des Werkstoffs abhängig war. Bei den unbehandelten Proben, den durch Wärmebehandlung teilweise versprödeten Proben (475 °C-Versprödung; 475 °C/100 h) und den sensibilisierten Proben (1010 °C/1h oder 649 °C/10 h) wurde ein allgemeiner Angriff beobachtet. Im Gegensatz hierzu besaßen die vollständig versprödeten Proben (475 °C/ 300 h) schon nach einer Auslagerung von 5 Tagen Risse. Die Risse liefen entlang der Ferrit/Austenit-Korngrenzen und brachen dann durch die durchgehende ferritische Phase.

Vergleicht man die Ergebnisse aller von den Autoren /3/ in 10%iger NaOH getesteten Stähle, so stellt man fest, daß bei dem austenitischen Stahl vom Typ 304 und dem ferritischen Stahl vom Typ 405 keine Risse auftraten. Die hoch Cr-haltigen Ferrite waren in der sensibilisierten und in der vollständig versprödeten Form, entsprechend der zuvor angegebenen Wärmebehandlung, und der Ferrit-Austenit ebenfalls in der durch Wärmebehandlung vollständig versprödeten Form anfällig gegen SpRK.

Kowaka und Kudo /4/ untersuchten die Korrosion von Ferriten und ferritisch-austenitischen Stählen in siedender 30%iger Natronlauge. Dabei zeigte sich, daß die Korrosionsrate von Ni-freien Ferriten mit einem Cr-Gehalt von 25% wesentlich niedriger liegt, als bei Stählen mit Ni-Gehalten von nur 0,5% Ni oder mehr. Untersucht wurden 25Cr-Stähle mit einem Ni-Gehalt bis zu 9,5%. Mit steigendem Ni-Gehalt sinkt die Korrosionsrate zwar wieder, liegt aber um ungefähr eine 10er Potenz höher als beim Ni-freien 25Cr-Stahl.

Bei der Untersuchung von Spannungsrißkorrosion /4/ wurden nach einer Wärmebehandlung von 900 °C bei keinem der untersuchten Stähle Risse gefunden, unabhängig davon wie hoch der Ni-Gehalt war. Eine Wärmebehandlung von 1100 oder 1300 °C erhöhte die Spannungsrißkorrosionsempfindlichkeit erheblich. Die ferritisch-austenitischen Stähle zeigten aber nur dann SpRK, wenn sie durch die Wärmebehandlung ferritisch einphasig geworden waren und der Ni-Gehalt nicht höher als 6% war /4/. Ob dies bei einer Wärmebehandlung bei 1100 oder 1300°C geschieht, hängt vom Ni-Gehalt ab. Die beobachteten Risse zeigten einen interkristallinen Verlauf.

Die ferritisch-austenitischen Stähle mit einem Ni-Gehalt von 7,5 oder 9,5% werden durch eine Wärmebehandlung bei 1300 °C zwar auch ferritisch einphasig, erleiden aber in 30%iger NaOH keine SpRK und auch keine interkristalline Korrosion /4/. Dies ist wahrscheinlich auf den erhöhten Ni-Gehalt zurückzuführen.

Bei hoch Cr-haltigen ferritischen Stählen, die gegen ebenmäßige Korrosion sehr beständig sind, tritt nach Wärmebehandlungen bei 1100 °C und darüber in siedender 30%iger NaOH SpRK des interkristallinen Typs auf /4/. Untersuchungen über die interkristalline Korrosion nichtrostender ferritischer Stähle mit sehr niedrigem C- und N-Gehalt zeigten /5-8/, daß ebenso wie bei austenitischen Stählen auch bei ferritischen Stählen die interkristalline Korrosion auf der Bildung einer Cr-Mangel-schicht beruht. Anders als bei den Austeniten kann man bei den ferritischen Stählen eine Sensibilisierung durch Wärmebehandlung bei hohen Temperaturen beobachten. Dies kann auf eine geringere Löslichkeit des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in der ferritischen Phase und auf eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit zurückgeführt werden. Das Auftreten von interkristallinen Rissen bei ferritisch-austenitischen Stählen nach einer Wärmebehandlung wird ebenfalls auf die Bildung einer Cr-Mangel-schicht während des Abkühlens zurückgeführt /4/.

Um die Ursache für das schlechte Korrosionsverhalten von Ni-haltigem 25Cr-Stahl gegenüber Ni-freiem Stahl zu klären wurden anodische Polarisationskurven von 25Cr-Stahl und von einem ferritisch-austenitischen 25Cr-4,5Ni-Stahl aufgenommen /4/. Zusätzlich wurde die zeitliche Veränderung des Freien Korrosionspotentials bestimmt. Die Polarisationskurven der beiden Stähle zeigten keine großen Unterschiede. Beim zeitlichen Verlauf des Ruhepotentials traten allerdings Unterschiede auf. Während das Ruhepotential des Ni-freien Ferrits noch nach 20 h im Passivbereich lag, wanderte das Ruhepotential des ferritisch-austenitischen Stahls nach ca. 13 h in den Aktivbereich. Die höhere Korrosionsgeschwindigkeit der Ni-haltigen Stähle wird auf eine aktive Auflösung zurückgeführt, wobei der Einfluß des Ni nicht geklärt ist /4/. Im Gegensatz zu den 25Cr-Stählen, die ihren metallischen Glanz während des Versuchs behielten, waren die Ni-haltigen Ferrit-Austenite von einer nur mangelhaft schützenden schwarzen, angeblich aus Magnetit bestehenden, Schicht überzogen. Die Autoren /4/ geben keine Auskunft darüber, wie das Vorliegen einer Magnetitschicht nachgewiesen wurde. Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse bestehen Zweifel, ob es sich bei der schwarzen Schicht tatsächlich um Magnetit handelt (vgl. 3.2.2.).

Die beste Beständigkeit gegen ebenmäßige Korrosion in siedender 30%iger NaOH zeigten ferritische Stähle, die neben einem hohen Cr-Gehalt von ca. 25% und mehr kein Ni enthielten /4/. Zur Vermeidung von SpRK sollten diese Stähle bei unter

1000 °C wärmebehandelt werden, damit sich keine Cr-Mangelzonen bilden.

Einige Arbeiten beschäftigen sich auch mit dem Korrosionsverhalten von Schweißnähten in ferritisch-austenitischen Werkstoffen. Die von Schlecker /1/ geprüften Schweißverbindungen aus Werkstoff 1.4462 und Ferralium 255 zeigten Ansätze zu selektiver Korrosion im Schweißnahtbereich bei Konzentrationen ab 40% NaOH und mindestens 100 °C.

Wie Untersuchungen der Korrosionsbeständigkeit des Schweißgutes von CrNi- und CrNiMo-Stählen in siedender 30%iger NaOH zeigten, nimmt diese mit steigendem Cr und Ni-Gehalt zu /9/. Dieser Effekt wird durch Nb noch verstärkt. Nicht geklärt ist der Einfluß von Mo, Ti und V. Außer den Legierungsbestandteilen beeinflusst auch der Ferritgehalt das Korrosionsverhalten entscheidend /9/. Die Korrosionsbeständigkeit nimmt mit zunehmendem Ferritgehalt im Schweißgut stark ab. Für den Einsatz in alkalischen Medien hat sich ein Ferritgehalt der Schweiße von 2-5% bewährt.

Im Gegensatz hierzu zeigten Untersuchungen von Schweißnähten in einem ferritisch-austenitischen Stahl mit 10% Cr, 21% Ni und 5% Ti in 40%iger NaOH, daß die Korrosionsrate bei einem erhöhten Austenitgehalt im Schweißbereich zunimmt /10/.

Schweißnähte in demselben Ferrit-Austenit wurden für 144 h in siedender 40%iger Natronlauge ausgelagert /11/. Dabei wurde eine maximale Korrosionsbeständigkeit bei einem Ferritgehalt von 35-50% erzielt. In alkalischen Medien wird bevorzugt der Ferrit in der Wärmeeinflußzone des zweiphasigen Stahls aufgelöst. Dies wird sowohl durch die Ferrit-Austenit Wechselwirkung, als auch durch Effekte der Wärmeeinflußzone erklärt /11/.

Die Untersuchung der ferritisch-austenitischen Stähle zeigt allgemein eine Zunahme der Korrosionsraten mit steigender Temperatur und Konzentration /1/. Außerdem wurden in Natronlaugen deutlich höhere Abtragsraten als in Säuren beobachtet /2/.

Spannungsrißkorrosion konnte nur bei dem Ferrit-Austenit 3 RE 60 nach einer bestimmten Wärmebehandlung (475 °C/300 h) beobachtet werden /3/ und bei Duplexstählen, die durch eine vorherige Wärmebehandlung ferritisch einphasig wurden /4/.

Messungen des Ruhepotentials von ferritisch-austenitischem Stahl in 10%iger NaOH zeigten, daß dieses nach mehreren Stunden in den Aktivbereich wandert /4/. Dies ist bei Ni-freien hoch Cr-haltigen Ferriten nicht der Fall, was die höhere Korrosionsgeschwindigkeit der ferritisch-austenitischen Stähle gegenüber den Superferriten erklärt.

Bei Untersuchungen von Schweißverbindungen konnten Ansätze zu selektiver Korrosion im Schweißnahtbereich festgestellt werden /1, 9-11/.

2.2. Austenitische Stähle

Da die in dieser Arbeit untersuchten Stähle ein austenitisch-ferritisches Duplex-Gefüge besitzen, soll an dieser Stelle auch auf das Verhalten der Austenite und Ferrite vergleichend eingegangen werden. Die Zusammensetzungen der diskutierten Stähle sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die austenitischen Cr-Ni-Stähle sind in Natronlauge relativ beständig. In heißen konzentrierten NaOH-Lösungen werden sie aber durch inter- und transkristalline Korrosion und auch durch allgemeine Korrosion angegriffen. Die Art des Angriffs und die Korrosionsstärke sind von vielen unterschiedlichen Parametern abhängig, wozu die Legierungszusammensetzung, die Wärmebehandlung, der Grad der Belastung und die Arbeitsbedingungen sowie Lösungszusammensetzung und Temperatur gehören /12-22, 36-40/.

Ein Großteil der in konzentrierten Natronlauge durchgeführten Korrosionsuntersuchungen beschäftigt sich mit dem Korrosionsverhalten des austenitischen Stahls Typ 304 und den Ni-reicheren Legierungen Incoloy 800 und Inconel 600. Von diesen Untersuchungen sind wiederum die meisten in 10 und 50%iger NaOH bei Temperaturen von 288 bis 371 °C durchgeführt worden /3, 12-17, 23-28, 33, 42, 43/. Im Vergleich hierzu wurden nur sehr wenige Experimente bei Siedetemperaturen unter Normaldruck (120-150 °C) durchgeführt /14, 19, 22, 29, 30, 36, 37/. Die sehr hohen Temperaturen sind hauptsächlich für den Einsatz in Dampfgeneratoren von Interesse. Obwohl Inconel 600 und Incoloy 800 sehr korrosionsbeständig in chloridhaltigen Lösungen sind, erleiden sie aber trotzdem in stark alkalischen Lösungen leicht SpRK /16/.

Bei Typ 304 treten in 50%iger NaOH bei über 300 °C sehr schnell (ca. 3 Tage) transkristalline Risse auf, während in 10%iger NaOH die Risse interkristallin verlaufen und nur vereinzelt transkristalline Verästelungen auftreten /14, 15/. In 50%iger NaOH bei 316 °C fanden auch McIlree und Michels /17/ bei Typ 304 ausschließlich transkristalline Risse.

Nach einer Auslagerungszeit von 200 Tagen in 10%iger NaOH bei 332 °C zeigten C-Ring Proben desselben Werkstoffs einen leichten interkristallinen Angriff /3/. Nach einer Erhöhung der Belastung wurden die Proben für weitere 33 Tage ausgelagert,

was zu einer Verstärkung der interkristallinen Risse führte. In U-förmigen Proben treten unter vergleichbaren Bedingungen sehr schnell Risse auf. Die höhere Empfindlichkeit des Werkstoffs bei U-förmigen Proben hatten auch schon Wilson und Aspiden /15/ in ihren Versuchen beobachtet. Bei Experimenten in 50%iger NaOH traten in weniger als 5 Tagen transkristalline Risse auf /3/.

Bei dem Werkstoff Incoloy 800 kann man in 10%iger NaOH bei ca. 300 °C innerhalb von 14 Tagen transkristalline Risse beobachten /15, 27/. In 50%iger NaOH sind die Risse ebenfalls transkristallin und der Werkstoff besitzt außerdem eine hohe Korrosionsrate /15, 17/.

Der Vergleich von mehreren unterschiedlichen Stählen (Martensite, Ferrite, Austenite und Ni-Basis Legierungen) führte zu dem Ergebnis, daß die Ni-Basis Legierung Inconel 600 das beste Korrosionsverhalten aufwies /15/. In 50%iger NaOH wurden aber auch beim Inconel 600 bei 316 °C interkristalline Risse beobachtet. Bei Experimenten mit Inconel 600 in 10%iger NaOH bildeten sich bei 288 °C in dem Probenbereich Risse, in dem starke Spannungen auftraten, während im unbelasteten Bereich keine Risse entstanden /24/.

Der Rißverlauf im Inconel 600 ist immer interkristallin und unabhängig von einer vorausgehenden Wärmebehandlung /24, 27/. Wurden die Proben vor den Experimenten spannungsfrei geglüht, so zeigten sich nur geringe Risse, während bei den nicht spannungsfrei geglühten Proben die Risse ca. 6x tiefer waren. Der günstige Einfluß dieser Wärmebehandlung wird dadurch erklärt, daß störende Elemente, die an den Korngrenzen ausgeschieden waren, während der Wärmebehandlung in die Carbide an den Korngrenzen eingebaut werden /24/. Mehrere andere Autoren /15, 28, 31, 32/ zeigten ebenfalls, daß Inconel 600 nach einer Wärmebehandlung, die die interkristalline Ausscheidung von Cr-Carbiden begünstigt, weniger anfällig gegen interkristalline SpRK in heißen Natronlaugen ist als unbehandelter Inconel 600. Die interkristalline SpRK kann anscheinend nicht allein durch eine Cr-Verarmung oder gleichzeitige Ni-Anreicherung erklärt werden, sondern sie scheint auch mit der besonderen Reaktivität der Korngrenzen in alkalischen Lösungen zusammenzuhängen /37/. Der günstige Einfluß der Wärmebehandlung wird durch eine Modifizierung der Gleitcharakteristik in der Nähe der Korngrenzen erklärt, die durch die interkristalline Ausscheidung von Cr-Carbiden bewirkt wird /37/.

In einer anderen Arbeit /54/ wurde allerdings bei wärmebehandeltem Inconel 600 in siedender 50%iger NaOH der stärkste Korngrenzenangriff beobachtet.

Pathania /26/ untersuchte die SpRK-Beständigkeit von Inconel 600, und stellte dabei fest, daß die Stärke der Belastung den größten Einfluß auf die Entstehung von Rissen hat.

Untersuchungen über das SpRK-Verhalten von Fe-Cr-Ni Legierungen in 50%iger NaOH bei 316 °C zeigten, daß die Legierungen mit steigendem Ni-Gehalt auch resistenter gegen SpRK werden /17, 25, 33/. Ein Anstieg im Ni-Gehalt bewirkt auch einen Anstieg der kritischen Belastung, unterhalb der keine Risse auftreten. Der Anstieg des Schwellenwertes ist gleichzeitig verbunden mit einer Änderung des Rißverlaufs von transkristallin zu interkristallin /25/. McIlree und Michels /17/ stellen fest, daß man mit hoch Ni-haltigen austenitischen Legierungen, die wärmebehandelt wurden, um die induzierten Spannungen zu verringern, eine gute Beständigkeit gegen SpRK erzielen kann. Snowden /13/ folgerte allerdings aus seinen Ergebnissen, die er bei der Untersuchung von 18Cr-8Ni und 25Cr-20Ni Stählen bei 300 °C erhielt, daß ein steigender Cr- und Ni-Gehalt einen geringeren Effekt auf die Verbesserung des SpRK-Verhaltens in NaOH- und KOH-Lösungen hat als in chloridhaltigen Lösungen.

Das Auftreten und die Stärke von SpRK ist aber auch von dem jeweiligen Potential der Probe abhängig /33/. Es ist offensichtlich, daß die Zeit bis Risse auftreten, durch das Potential stark beeinflußt wird.

Auch die Rißausbreitungsrate bei Fe-Cr-Ni Legierungen in siedenden konzentrierten NaOH-Lösungen ändert sich mit dem Potential. Die Rißausbreitungsrate dieser Legierungen scheint von dem Legierungselement abzuhängen, welches bei dem interessierenden Potential die niedrigste Auflösungsgeschwindigkeit hat /19/. Sogar unter den sehr korrosiven Bedingungen (z.B. 10%ige NaOH bei 288 °C) ist die Überschreitung des kritischen Potentials erforderlich, damit SpRK auftritt. Dieses Potential ist für Inconel 600 signifikant höher als für Incoloy 800. Mit der CERT-Methode (Constant Extension Rate Tensile Test) erhält man gut definierte Ergebnisse, mit denen man die Abhängigkeit der Rißbildung vom Probenpotential untersuchen kann. In den hier beschriebenen Versuchen /23/ steigt das Potential zur Auslösung von SpRK für Typ 304, Incoloy 800 und Inconel 600 in gleichem Maße wie der Ni-Gehalt dieser Legierungen. Aber auch in Potentialbereichen, die SpRK begünstigen, ist die Rißrate stark von der Belastungsstärke abhängig. Auch Versuche mit Weichstahl in NaOH haben gezeigt, daß es einen kritischen Potentialbereich für ein Material in einem bestimmten Medium gibt, in dem SpRK gefördert wird und es ist eine Auslagerung in diesem Potentialbereich notwendig, damit Risse auftreten /34/. Die SpRK wird gefördert, wenn entweder die Lösungszusammensetzung so geändert wird, daß das Freie Korrosionspotential in den Bereich des kritischen Potentials fällt oder indem man von außen ein entsprechendes Potential induziert.

Bei Untersuchungen des Stahls vom Typ 316 in 3,35 bis 12 M NaOH bei 72 bis 92 °C wurde festgestellt, daß der Potentialbereich, in dem die höchste SpRK-Anfälligkeit besteht, mit dem transpassiven Verhalten des Werkstoffs in Verbindung steht /35/.

Die Rißausbreitungsraten hängen von der Temperatur, dem Potential, der Belastungsintensität und der NaOH-Konzentration ab. Konzentrationen zwischen 50 und 60% scheinen am schnellsten Risse zu verursachen, während Lösungen, die 65 oder 75% NaOH enthalten, hauptsächlich allgemeine oder Lochkorrosion bewirken /53/. Der Mechanismus der SpRK stimmt im allgemeinen mit einem Reißen des Passivfilms und einer anschließenden Auflösung des frei gewordenen aktiven Materials überein. Die Auflösung wird dabei durch das anodische Verhalten der Cr-Komponente kontrolliert /35/.

Bei CERT-Versuchen unter Potentialkontrolle mit Inconel 600 wurde angenommen, daß der für die Rißausbreitung verantwortliche anodische Prozeß die Auflösung von Ni ist /37/.

Für Typ 304 konnte in siedender, 120 °C heißer, 34%iger NaOH festgestellt werden, daß die Anfälligkeit gegenüber interkristalliner SpRK durch die interkristalline Ausscheidung von Cr-Carbiden bei der sensibilisierenden Wärmebehandlung zunimmt /22/.

Die in Natronlauge beobachtete interkristalline Korrosion stimmt aber nicht vollständig mit der beim Strauss-Test gemessenen interkristallinen Korrosion überein. Im Gegensatz hierzu kamen mehrere andere Autoren /15, 24, 31, 32/ zu dem Ergebnis, daß eine Wärmebehandlung von austenitischen Legierungen, die die interkristalline Ausscheidung von Cr-Carbiden begünstigt, die Widerstandsfähigkeit gegen SpRK in heißen Natronlauen erhöht.

SpRK tritt beim Typ 304 in siedender 34%iger NaOH in drei Potentialbereichen auf /22/: -100 bis +150 mV (SCE), -600 bis -300 und -1100 bis -900 mV. Im ersten Bereich kommt es hauptsächlich zu transkristallinen Rissen, während in den beiden anderen die Risse interkristallin sind. Interkristalline Korrosion findet man im Bereich von ca. -400 bis 0 mV. Bei Freiem Korrosionspotential wird keine interkristalline Korrosion beobachtet.

Boateng, Begley und Staehle /29/ untersuchten in 46%iger NaOH bei 140 °C das Schwingungsrißkorrosionsverhalten des Austenits Typ 304. Dabei zeigten Proben die mit einer kleineren Last getestet wurden tiefere und ausgeprägtere Risse als solche die einer höheren Belastung ausgesetzt waren. Dieses wurde auch erwartet, da sich bei niedriger Belastung die Risse tiefer ausbreiten können bevor die Probe schließlich bricht. Vergleicht man die Ergebnisse von SpRK-Untersuchungen unter konstanter Last mit solchen unter Wechselbelastung, so zeigt sich daß die Wechselbelastung einen viel schädlicheren Einfluß hat, und das obwohl während der Zyklen nur ein Bruchteil der Zeit die maximale Last wirkt, die vergleichbar ist mit der Last bei Dauerversuchen. Sogar die Wechselbelastung im elastischen Bereich produziert

größere Schäden als ein Dauerlastversuch im plastischen Bereich. Der prinzipielle Effekt der Belastung besteht in der Auslösung eines Filmrisses durch Gleitprozesse, die aktives Material freilegen und die Korrosion auf den Rißbeginn konzentrieren.

Es wurde auch das SpRK-Verhalten von Typ 304 in 140 °C heißer 46%iger NaOH mit dem in 10 N H₂SO₄ verglichen /30/. Bei Freiem Korrosionspotential gibt es in den beiden Medien keine bemerkenswerten Unterschiede in der Zeit bis zum Bruch, dafür aber Unterschiede in der Rißmorphologie. Bei konstanter Belastung tritt in der Säure nur allgemeine Korrosion auf, während in der Lauge Risse gebildet werden. Obwohl in beiden Medien bei konstanter Last eine anodische Passivierung günstig ist, wird die Werkstoffoberfläche in der Lauge stärker angegriffen als in der Säure.

Korrosionsuntersuchungen von austenitischen Stählen in Natronlauge unter gleichzeitiger Potentialkontrolle wurden von mehreren Arbeitsgruppen durchgeführt /16, 19, 29, 33, 35, 41-49/.

Dabei fand man bei Versuchen in 10-60%igen NaOH-Lösungen im Aktivbereich allgemeine Korrosion /36/. Einige Proben wurden aber auch durch interkristalline Korrosion angegriffen, wenn das Potential im Passivbereich lag. Die Stromdichte im Passivbereich wird durch die NaOH-Konzentration und die Temperatur beeinflusst, während die Wärmebehandlung keinen Einfluß hat. Da die H₂-Entwicklung die wichtigste kathodische Reaktion ist, begleitet von der Reduktion von gelöstem Sauerstoff, steigt die Korrosionsrate der austenitischen Stähle im aktiven Bereich mit steigender Temperatur /36/.

Das Korrosionsverhalten von austenitischen Stählen im Passivbereich kann in zwei Arten unterteilt werden /36/:

- (1) gleichmäßige Korrosion, die vom Ausmaß und den Eigenschaften des Passivfilms bestimmt wird
- (2) interkristalline Korrosion

Auf Proben, die im aktiven Potentialbereich ausgelagert waren, hatte sich eine weiche, poröse Ni-reiche Deckschicht gebildet. Diese kann entweder durch eine selektive Auflösung von Fe und Cr oder aber auf eine Auflösung der Legierung und eine nachfolgende Wiederabscheidung des Nickels entstehen /36/.

Die Stabilität des Passivfilms hängt von der Legierungszusammensetzung ab und ist eng mit der Erosions- und Korrosionsbeständigkeit des Films verbunden. Die Anwesenheit von Mo im Passivfilm wirkt sich dabei negativ auf die Korrosionsbeständigkeit aus, was wahrscheinlich durch eine selektive Auflösung von Mo verursacht wird /41/.

Die Charakteristiken und Instabilitäten des Passivfilms sollen auch für die bei Inconel 600 beobachtete interkristalline SpRK verantwortlich sein /37/. Hashimoto und Asami /44/ berichteten, daß die Passivität hauptsächlich durch hydratisierte Oxihydroxide entsteht, die aus Cr, Ni und Fe gebildet werden. In dem Passivfilm besteht eine Cr-Anreicherung und Ni-Verarmung, während der Fe-Gehalt dem des Grundmaterials entspricht. Im Passivbereich werden die Korngrenzen bevorzugt aufgelöst, was als eine SpRK entlang vorher bestehender aktiver Wege interpretiert wird /45/. Im zweiten Passivbereich, der bei Inconel 600 in 50%iger NaOH auftritt, setzt sich der Passivfilm ausschließlich aus Ni-Hydroxiden oder -Oxihydroxiden zusammen, während gleichzeitig eine rasche Cr-Auflösung stattfindet /37/.

Nach Versuchen mit dem Stahl Typ 304 bei Freiem Korrosionspotential in siedender 46%iger NaOH war die Lösung aufgrund der gelösten Spezies HFeO_2^- und CrO_3^{3-} grün gefärbt /29/. Die Proben waren mit einer schwarzen, nicht schützenden Schicht (Fe_3O_4) überzogen, die sich leicht abreiben ließ.

Allgemein kann man sagen, daß ein hoher Ni-Gehalt sowohl die Beständigkeit der Austenite in Natronlaugen gegen SpRK als auch gegen allgemeine Korrosion erhöht /15, 17, 29, 50/. Die Anwesenheit von Mo in der Legierung verbessert die SpRK-Beständigkeit nicht /17/. In belüfteten Natronlaugen ist zusätzlich zu einem hohen Ni-Gehalt auch ein hoher Cr-Gehalt notwendig, um die Anfälligkeit gegen SpRK zu verringern /17, 51/.

Crum /28, 52/ zeigte in seinen Arbeiten, daß die Erhöhung des C-Gehaltes in Inconel 600 und 690 die SpRK-Beständigkeit in entlüfteter NaOH erhöht, was er durch eine beschleunigte interkristalline Carbidausscheidung erklärt.

Bei den austenitischen Stählen und den Ni-reichen Legierungen Incoloy 800 und Inconel 600 wurden in 10-50%igen NaOH-Lösungen und bei Temperaturen von ca. 300 °C sowohl inter- als auch transkristalline Risse beobachtet /3, 14, 15, 17, 24, 27, 54/. Ein steigender Ni-Gehalt verringert die SpRK-Anfälligkeit /17, 25, 33/ und erhöht die kritische Belastung, unterhalb der keine SpRK auftritt. Die Beständigkeit gegen SpRK kann außerdem durch Wärmebehandlungen, die im Werkstoff induzierte Spannungen verringern, verbessert werden /17/.

Das Potential beeinflusst ebenfalls das Auftreten von SpRK und den inter- oder transkristallinen Verlauf der Risse /19, 23, 33, 35/. Ferner wurde festgestellt, daß NaOH-Konzentrationen zwischen 50 und 60% anscheinend am schnellsten Risse verursachen /53/. Bei Versuchen unter Potentialkontrolle wurde im Aktivbereich nur allgemeine Korrosion beobachtet, während im Passivbereich sowohl gleichmäßige als auch interkristalline Korrosion auftraten /36/.

2.3. Ferritische Stähle

Die ferritischen Stähle erleiden schneller interkristalline Korrosion als die austenitischen Stähle, da die Löslichkeit von C und N in der ferritischen Phase aufgrund der kleineren Zwischengitterplätze geringer ist als in der austenitischen, wodurch sich an den Korngrenzen stärker Carbide und Nitride ausscheiden, was eine Cr-Verarmung zur Folge hat /55/. Die Art des interkristallinen Angriffs hängt von der NaOH-Konzentration, der Versuchstemperatur, dem Sauerstoffgehalt der Lösung und von der Wärmebehandlung des Werkstoffs ab.

Tritt bei der entsprechenden Wärmebehandlung keine Sensibilisierung des Werkstoffs auf, so können die ferritischen Stähle in Natronlaugen recht beständig gegen SpRK sein /6-8, 15, 17, 56/.

In 50%iger NaOH bei ca. 300-350 °C wurde festgestellt, daß je nach Legierungszusammensetzung und Wärmebehandlung der ferritischen Stähle, transkristalline oder interkristalline Risse auftreten können /17/.

Durch Zulegieren von z.B. Ti, Ta oder Nb kann die SpRK-Beständigkeit von ferritischen Stählen erhöht werden /57/. Die Zugabe von Mo soll das Verhalten gegenüber Lokalkorrosion verbessern, aber die Anfälligkeit für interkristalline Korrosion erhöhen /58/.

In 10%iger NaOH, 332 °C, erlitt der Ferrit vom Typ 405 zwar einen starken allgemeinen Korrosionsangriff, es wurde aber nach einer Auslagerungszeit von 200 Tagen keine SpRK beobachtet /3/. Bei Proben des Ferrits $18\text{Cr}-2\text{Mo}-\frac{1}{2}\text{Ti}$ fand man unter den gleichen Bedingungen einen interkristallinen Angriff.

Auch bei dem Superferrit EB 26-1 mit mehr als 25% Cr (Zusammensetzung vgl. Tab. 1) hatten sich in 10% iger NaOH, 332 °C, interkristalline Risse gebildet /3/. Bei niedrigen Temperaturen und Konzentrationen bis 30% NaOH soll dieser Ferrit aber normalerweise eine gute Korrosionsbeständigkeit aufweisen /59/.

In einer anderen Arbeit /60/ wird sogar beschrieben, daß sich dieser hoch Cr-haltige Ferrit hervorragend als Material für Verdampfer bei der Aufkonzentrierung von NaOH bewährt hat und dabei teilweise ein besseres Korrosionsverhalten als Ni 200 zeigte.

Korrosionsuntersuchungen zeigten, daß ferritische Stähle, die über 26% Cr enthalten, in siedender 30%iger NaOH nur eine sehr geringe Korrosionsrate besitzen /4/. Nach Wärmebehandlungen über 1100 °C trat allerdings SpRK auf. Bei 25Cr-Stählen wurde beobachtet, daß die Zugabe von Ni, 0,5% und mehr, die Korrosionsgeschwindigkeit sehr stark erhöhte /4/.

Das Korrosionspotential von hoch Cr-haltigen Ferriten liegt in heißen konzentrierten Natronlaugen (30–60%, 110 °C bis Siedetemperatur) im Passivbereich /4, 55/. Ein Schutz gegen interkristalline Korrosion kann durch den Kontakt mit Metallen oder Legierungen mit negativerem Potential erreicht werden.

Die ferritischen Stähle erleiden sehr viel schneller interkristalline Korrosionsschäden als Austenite /55/. Superferrite sollen allerdings in konzentrierten Natronlaugen nur sehr geringe Korrosionsraten besitzen /59, 60/. Die Empfindlichkeit gegen SpRK kann durch eine entsprechende Wärmebehandlung der Ferrite verringert werden /6–8, 15, 17, 56/.

Aufgrund der in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen kann man davon ausgehen, daß in konzentrierten Natronlaugen sowohl bei Austeniten als auch bei Ferriten Spannungsrißkorrosion auftreten kann, während sich die ferritisch-austenitischen Stähle als sehr widerstandsfähig gegenüber SpRK erwiesen. Eine systematische Untersuchung des Korrosionsverhaltens und der Beständigkeit gegen SpRK in Abhängigkeit vom Potential, von der NaOH-Konzentration und der Versuchstemperatur fehlt allerdings in der Literatur. Ferner wäre eine Analyse der gebildeten Korrosionsprodukte und der Deckschichten von Interesse.

Die Untersuchung unterschiedlich legierter ferritisch-austenitischer Stähle könnte zusätzliche Hinweise auf den Korrosionseinfluß einzelner Legierungselemente vermitteln.

3. Eigene Experimente

Über das Korrosionsverhalten ferritisch-austenitischer Werkstoffe in heißen Laugen liegen bisher nur sehr wenige Untersuchungen vor. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, das Verhalten von typischen Vertretern dieser Werkstoffklasse gegenüber konzentrierten Natronlaugen bei erhöhten Temperaturen systematisch zu studieren. Die hierbei verwendeten NaOH-Lösungen sollten Konzentrationen von 20 bis 70 Massen-% besitzen. Die Temperaturen sollten bis zum Siedepunkt der jeweiligen Lösung reichen. Durch Begasen mit Stickstoff oder Luft sollte die Konzentration gelösten Sauerstoffs definiert werden. Außerdem war dafür zu sorgen, daß bei den Experimenten ein Verhältnis von Flüssigkeitsvolumen zu Werkstoffoberfläche von $15 \text{ cm}^3/\text{cm}^2$ nicht unterschritten wurde.

Zu den in dieser Arbeit angewandten Untersuchungsverfahren gehörten elektrochemische Messungen ebenso wie Massenverlustmessungen an rotierenden Scheiben und Versuche unter mechanischer Belastung. Um den Einfluß mechanischer Belastungen auf das Korrosionsverhalten der ferritisch-austenitischen Stähle in heißen konzentrierten Natronlaugen zu untersuchen, wurden sowohl Versuche bei konstanter Verformung (Schlaufenproben) als auch mit konstanter Dehngeschwindigkeit durchgeführt. Anhand von Experimenten mit rotierenden Scheiben sollte das Abtragsverhalten der Werkstoffe unter den Bedingungen laminarer Strömung untersucht werden. Um auch Aussagen über das Korrosionsverhalten von Schweißnaht und Wärmeeinflußzone machen zu können, wurden auch einige Versuche mit geschweißten Proben durchgeführt. Potentiokinetische Stromdichte-Potentialmessungen dienten dazu, das elektrochemische Verhalten der ferritisch-austenitischen Stähle in heißen konzentrierten Natronlaugen zu studieren.

Da auch der Einfluß der Legierungszusammensetzung von besonderem Interesse war, wurden fünf unterschiedlich legierte Typen der ferritisch-austenitischen Werkstoffklasse für die Experimente ausgewählt. Begleitend zu den oben erwähnten Experimenten wurden auch die Korrosionsproduktdeckschichten mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) untersucht.

3.1. Verwendete Werkstoffe

In Tabelle 2 sind die Zusammensetzungen der untersuchten ferritisch- austenitischen Stähle aufgeführt und Tabelle 3 enthält die technischen Daten.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe (Massen-%)

Werkstoff	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	N	Cu
1.4462	0,02	0,55	1,74	0,022	0,002	22,05	2,97	5,95	0,136	-
URANUS 50 ¹⁾	0,02	0,54	1,84	0,023	0,004	20,99	2,33	6,58	-	1,4
Ferrallium ²⁾ 255	0,03	0,24	0,52	0,023	0,002	25,93	3,15	5,6	0,18	1,71
SAF 2304 ³⁾ (1.4362)	0,023	0,52	1,22	0,022	0,003	22,98	0,21	4,8	0,09	-
URANUS ¹⁾ 35 N (1.4362)	0,02	0,52	1,84	0,027	0,001	23,05	-	4,2	0,12	-

1) Firmenbezeichnung der Firma Creusot Loire

2) Firmenbezeichnung der Firma Deutsche Bonar Langley Alloys GmbH

3) Firmenbezeichnung der Firma Sandvik

Tabelle 3: Technische Daten der ferritisch-austenitischen Stähle

Werkstoff	Zugfestigkeit R_m / Nmm^{-2}	0,2 Dehngrenze $R_{p0,2} / \text{Nmm}^{-2}$
1.4462 (Ist)	793	546
URANUS 50 (Ist)	714	531
Ferrallium 255 (Soll)	≥ 740	≥ 520
SAF 2304 (Soll)	600-820	≥ 400
URANUS 35N (Ist)	700	571

Die Gefügezusammensetzung der einzelnen Stähle zeigt das Schaeffler-Diagramm /77/ (Abb. 1). Das Diagramm wurde empirisch für den Ungleichgewichtszustand von Schweißen gefunden und gilt für Walzerzeugnisse nur näherungsweise. Für die Berechnung des Cr-Äquivalents und des Ni-Äquivalents gelten folgende Gleichungen:

$$\text{Cr-Äquivalent} = \% \text{Cr} + 1,4 \cdot \% \text{Mo} + 0,5 \cdot \% \text{Nb} + 1,5 \cdot \% \text{Si} + 2 \cdot \% \text{Ti}$$

$$\text{Ni-Äquivalent} = \% \text{Ni} + 30 \cdot \% \text{C} + 0,5 \cdot \% \text{Mn} + 30 \cdot \% \text{N}_2$$

Wie Abbildung 1 zeigt, treten relativ große Unterschiede in der Gefügezusammensetzung der Stähle auf. Die Ferritgehalte liegen in einem Bereich von ca. 30% bis ca. 60%. Dies kann auch deutliche Unterschiede im Korrosionsverhalten der Stähle bewirken.

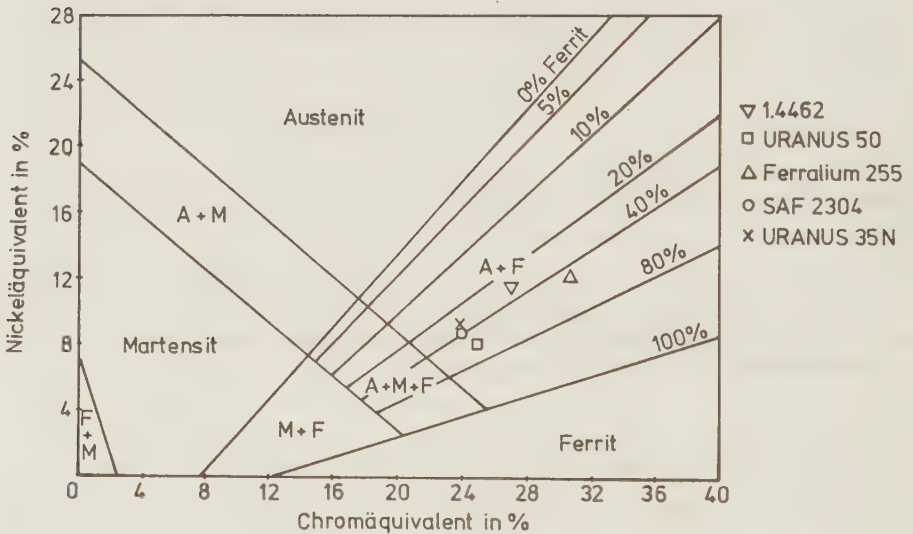


Abb. 1: Gefügediagramm nach Schaeffler /77/. Dabei wurde errechnet für das Chromäquivalent: $\% \text{Cr} + 1,4 \cdot \% \text{Mo} + 0,5 \cdot \% \text{Nb} + 1,5 \cdot \% \text{Si} + 2 \cdot \% \text{Ti}$
Nickeläquivalent: $\% \text{Ni} + 30 \cdot \% \text{C} + 0,5 \cdot \% \text{Mn} + 30 \cdot \% \text{N}_2$

3.2. Legierungseinfluß in siedenden NaOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration

3.2.1. Korrosionsverhalten (Massenverlust)

3.2.1.1. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Die Versuche wurden in Apparaturen aus PTFE durchgeführt, da Glasapparaturen von den konzentrierten Natronlaugen zu stark angegriffen worden wären. Eine voll aus PTFE gefertigte Versuchseinheit besteht aus einem zylindrischen Gefäß mit Deckel und hat ein Füllvolumen von ca. 5,2 l (Abb. 2). Im Deckel sind Anschlüsse für einen Rückflußkühler, eine Thermometerhülse und eine Gaseinleitungsöffnung vorhanden. Durch weitere 6 NS 29 Schliffe können die Proben eingesetzt werden. Die Probenhalterungen wurden ebenfalls aus PTFE so angefertigt, daß sie zusammen mit den Proben durch die Schlifföffnung passen.

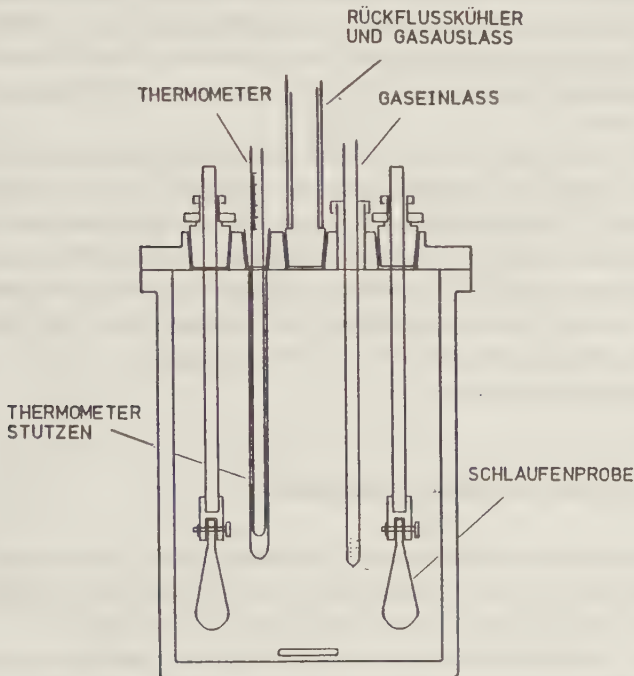


Abb. 2: Versuchsvorrichtung aus PTFE zur Bestimmung von Massenverlusten in heißen konzentrierten Natronlaugen

Dies hat den Vorteil, daß die Proben eingesetzt und herausgenommen werden können, ohne das Versuchsgefäß öffnen zu müssen. Bei der Anfertigung der Probenhalterungen wurde darauf geachtet, daß die Eintauchtiefe der Proben verändert werden kann. Dadurch war es möglich, die Proben während der Aufheizphase oberhalb der Lösung zu halten und erst nach Erreichen der Versuchstemperatur in das Korrosionsmedium einzutauchen. Die Thermostatisierung erfolgt mit Ölbädern, die mit Magnetheizrührern beheizt wurden. Der Magnetheizrührer dient gleichzeitig zum Rühren des Ölbad und des Korrosionsmediums.

Vor Beginn der Versuche wurden die Proben mit Methanol im Ultraschallbad gereinigt und danach ausgewogen. Die Proben wurden dann in die mit Natronlauge der jeweiligen Konzentration gefüllten Behälter eingesetzt, aber erst nach Erreichen der Versuchstemperatur in die Lösung eingetaucht.

Nach der jeweiligen Korrosionszeit wurde die entsprechende Probe herausgenommen, mit dest. H_2O im Ultraschallbad gereinigt und der Massenverlust bestimmt. Es wurde für jede untersuchte Auslagerungszeit eine gesonderte Probe eingesetzt. Während der Aufheizphase und des gesamten Versuchs wurde die Lösung gerührt und mit N_2 (5.0) gespült.

Die Werkstoffe 1.4462 und Sandvik SAF 2304 wurden überwiegend als Schlaufenproben eingesetzt, beim Stahl 1.4462 besaßen die Schlaufen zum Teil im Scheitelpunkt eine Schweißnaht. Die Schlaufenproben wurden im Werkstofflabor der Bayer AG, Leverkusen, entsprechend – der nicht mehr gültigen – DIN 50 908 angefertigt. Die Werkstoffoberfläche wurde zuvor trocken, quer zur Biegerichtung mit 80er Körnung geschliffen. Von den Werkstoffen URANUS 50, URANUS 35N und Ferralium 255 wurden Blechstreifen mit den Maßen 15 x 70 mm verwendet, die ebenfalls zuvor mit 80er Körnung geschliffen wurden.

3.2.1.2. Experimente in siedender 70%iger NaOH

Es wurden Massenverlustmessungen in siedender 70%iger Natronlauge, d.h. bei 180°C, mit allen zur Verfügung stehenden ferritisch-austenitischen Stählen durchgeführt. Die Massenverlustzeit-Kurven sind in Abb. 3 dargestellt.

Betrachtet man die Massenverlustzeit-Kurven so fällt auf, daß die Kurven der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 nach sehr kurzer Korrosionszeit (2 Tage) abknicken und der Massenverlust dann konstant bleibt. Die beiden Werkstoffe passivieren also schon nach sehr kurzer Auslagerungszeit und es kann dann kein Massenverlust mehr festgestellt werden.

Ein ähnlicher Effekt konnte auch in siedender 50 und 60%iger NaOH beobachtet werden. Die Stähle 1.4462 und URANUS 50 erleiden den mit Abstand geringsten Massenverlust im Vergleich zu den anderen getesteten Werkstoffen. Zu Beginn der Versuche, das heißt nach kurzen Auslagerungszeiten, sind die Massenverlustraten dieser beiden Stähle allerdings wesentlich höher als bei den übrigen Stählen. Dies verdeutlicht auch Tabelle 4, in der die integralen Massenverlustraten nach unterschiedlichen Korrosionszeiten aufgeführt sind. Nach einer Auslagerungszeit von 1 Tag sind die Massenverlustraten der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 am höchsten, während sie dann rasch abfallen und nach einer Auslagerungszeit von 8 Tagen schon unter den Werten der anderen Stähle liegen.

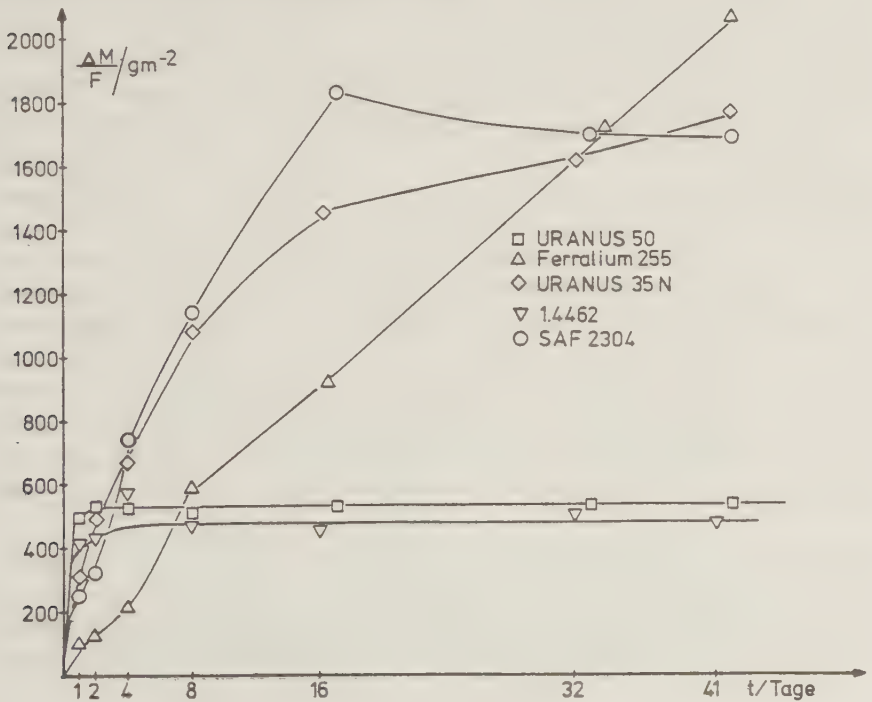


Abb. 3: Massenverlustzeit-Kurven bei der Korrosion ferritisch-austenitischer Stähle in 70%iger NaOH bei 180 °C

Die Massenverlustzeit-Kurve des Stahls SAF 2304 (Abb. 3) verläuft bis zu einer Auslagerungszeit von 16 Tagen sehr steil, während der Massenverlust danach nicht mehr zunimmt. Während die Stähle 1.4462 und URANUS 50 von den getesteten Stählen den höchsten Ni-Gehalt haben, kann sich in 70%iger NaOH auch ein Stahl wie SAF 2304 mit einem sehr viel geringeren Ni-Anteil passivieren.

Tabelle 4: Integrale Massenverlustraten ferritisch-austenitischer Stähle unterschiedlicher Zusammensetzung in 70%iger NaOH bei 180 °C

Versuchsdauer [Tage]	Massenverlustrate / $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$				
	1.4462	URANUS 50	Ferrallium 255	SAF 2304	URANUS 35N
1	17,1	21,1	4,2	10,7	12,8
2	9,0	10,9	2,4	6,6	10,3
4	5,9	5,5	2,3	7,7	7,0
8	2,4	2,7	3,1	5,9	5,6
16	1,2	1,3	2,4	4,6	3,8
32	0,7	0,7	2,1	2,2	2,1
42	0,5	0,5	2,1	1,7	1,8

Ähnlich wie beim Stahl SAF 2304 zeigt auch die Massenverlustzeit-Kurve des URANUS 35N während kurzer Korrosionszeiten einen recht steilen Anstieg, der dann aber ebenfalls nach 16 Tagen stark abflacht. Eine Passivierung kann hier innerhalb einer Korrosionszeit von 42 Tagen noch nicht beobachtet werden.

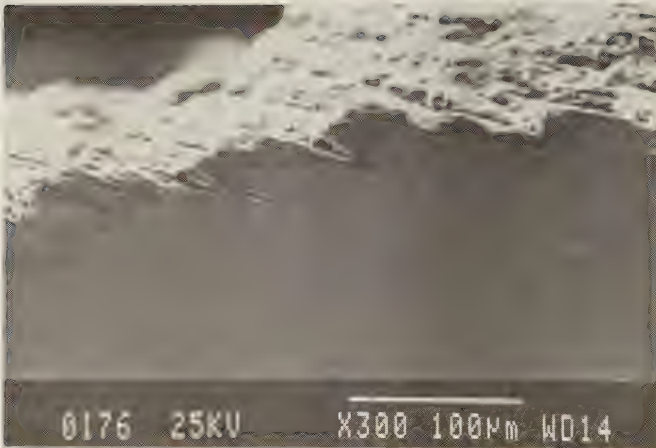
Der Werkstoff Ferralium 255 weist die Besonderheit auf, daß er nach kurzen Expositionszeiten den geringsten Massenverlust, am Ende der Versuche (nach 42 Tagen) aber die höchste Korrosionsrate aufweist. Die integrale Massenverlustrate ist für Auslagerungszeiten von 16 bis 42 Tagen nahezu konstant, was einem linearen Anstieg der Massenverluste entspricht. Ferralium 255 ist somit der einzige der untersuchten Werkstoffe, dessen Korrosionsrate nicht spätestens nach einer Auslagerung von 16 Tagen absinkt.

Um die Unterschiede zwischen dem sich passivierenden Stahl URANUS 50 und dem sehr stark korrodierten Stahl Ferralium 255 genauer zu untersuchen, wurden Querschliffe durch Proben dieser beiden Werkstoffe angefertigt und im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht.

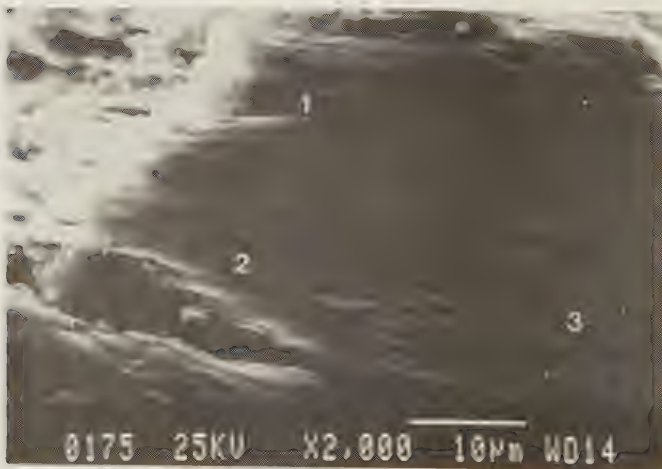
Schon nach kurzen Auslagerungszeiten (2 Tage) kann man in der Oberflächenstruktur große Unterschiede erkennen (Abb. 4 und 5). Beim URANUS 50 sieht man deutlich eine dunkle Phase, die zeilenförmig in den Grundwerkstoff hineinragt. Die Schichtdicke beträgt 15–30 µm, teilweise sogar bis zu 50 µm. Diese Phase besteht wiederum aus einer dunklen und einer helleren Phase, die schichtförmig nebeneinander liegen. Eine EDX-Analyse dieser beiden Phasen (Abb. 6) zeigt, daß die dunklere Phase an Cr verarmt ist und der Ni-Gehalt ungefähr dreimal so hoch ist wie im Grundwerkstoff. In der helleren Phase ist diese Tendenz noch ausgeprägter. Der Cr-Gehalt ist fast nur noch halb so hoch wie in der Matrix, während der Ni-Gehalt ca. fünfmal so hoch ist (Abb. 6).

Beim Ferralium 255 kann man eine derart strukturierte Deckschicht nicht beobachten. Der Korrosionsangriff geht spaltenförmig in den Grundwerkstoff hinein. Es kann auch kein signifikanter Unterschied zwischen Matrixzusammensetzung und Deckschicht gefunden werden. Eine Cr-Verarmung bzw. Ni-Anreicherung kann an keiner Stelle der Probe festgestellt werden (Abb. 7).

Diese Ergebnisse entsprechen EDX-Analysen von Probenoberflächen, die in siedender 60%iger NaOH ausgelagert waren (vgl. 3.2.2.3. und 3.2.2.4.). Für das unterschiedliche Korrosionsverhalten dieser beiden Werkstoffe scheint die Ausbildung einer mit Ni angereicherten Deckschicht bei dem Stahl URANUS 50 verantwortlich zu sein.

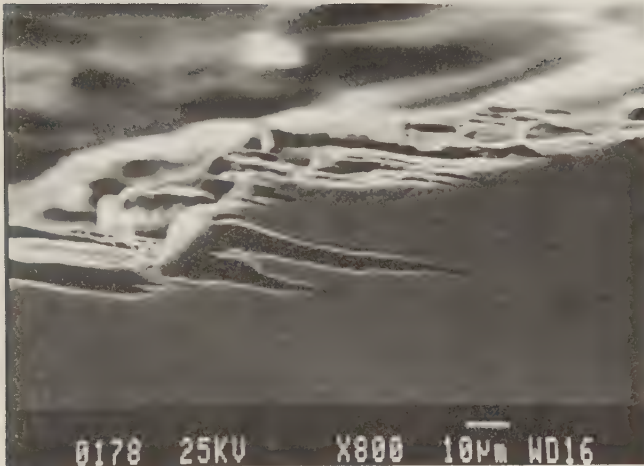


a)

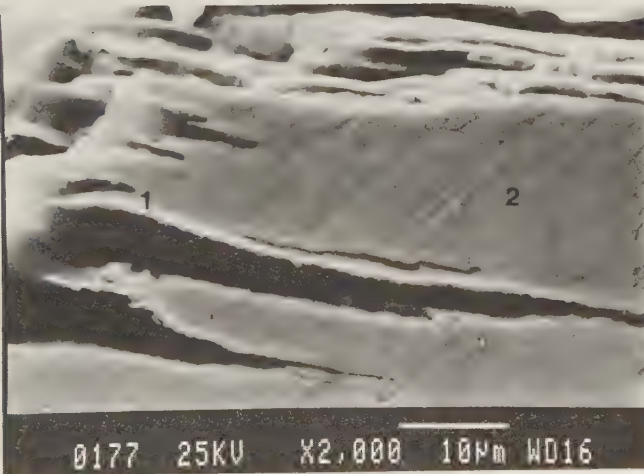


b)

Abb. 4 REM-Aufnahme eines Querschliffs des Werkstoffs URANUS 50,
2 Tage in 70%iger NaOH bei 180 °C ausgelagert
a) 300 fache Vergrößerung
b) 2000 fache Vergrößerung

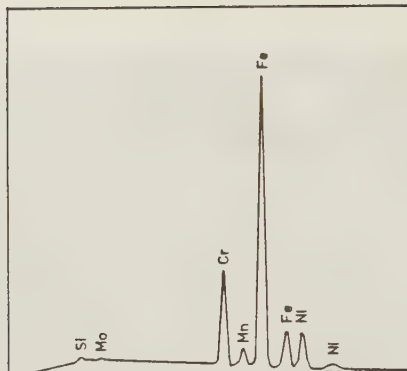


a)

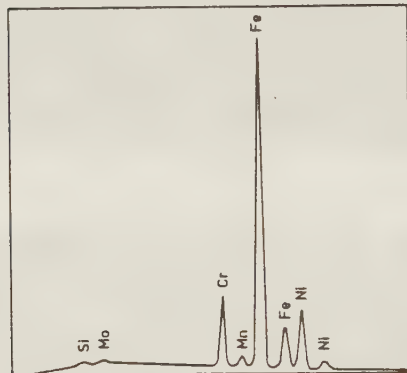


b)

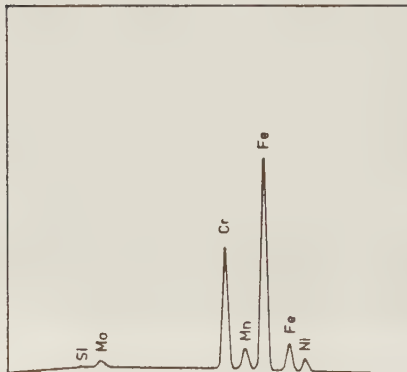
Abb. 5: REM-Aufnahme eines Querschliffs des Werkstoffs Ferralium 255,
2 Tage in 70%iger NaOH bei 180 °C ausgelagert
a) 800 fache Vergrößerung
b) 2000 fache Vergrößerung



a)

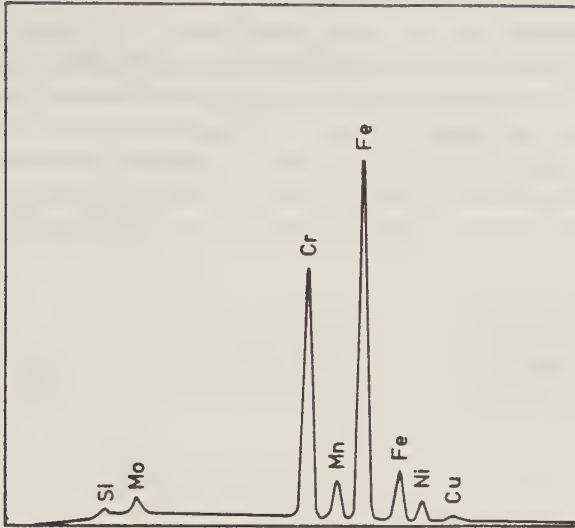


b)

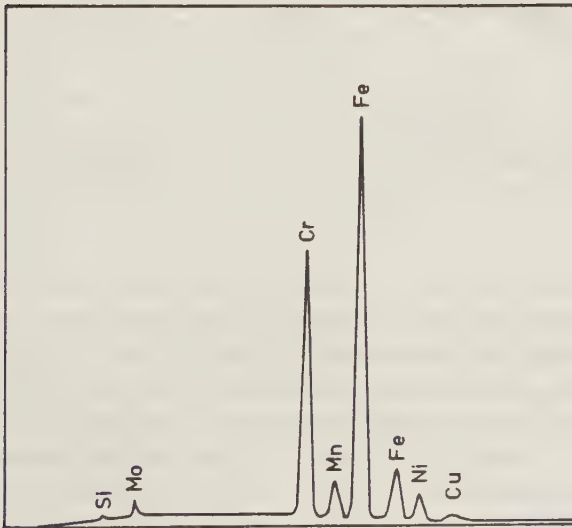


c)

Abb. 6: EDX-Analysen des Werkstoffs URANUS 50, siedende 70%ige NaOH
a) dunkle Deckschichtphase (1 Abb. 4)
b) helle Deckschichtphase (2 Abb. 4)
c) Matrix (3 Abb. 4)



a)



b)

Abb. 7: EDX-Analyse des Werkstoffs Ferralium, siedende 70%ige NaOH
a) Randbereich mit Korrosionsangriff (1 Abb. 5)
b) Matrix (2 Abb. 5)

3.2.1.3. Experimente in siedender 60%iger NaOH

In 60%iger NaOH wurden bei Siedetemperatur, d.h. 160 °C, die Massenverlustzeit-Kurven der ferritisch-austenitischen Stähle aufgenommen (Abb. 8). Wie aus diesen hervorgeht, werden die Stähle Ferralium 255, Sandvik SAF 2304 und URANUS 35N nicht passiv, im Gegensatz zu den Werkstoffen 1.4462 und URANUS 50.

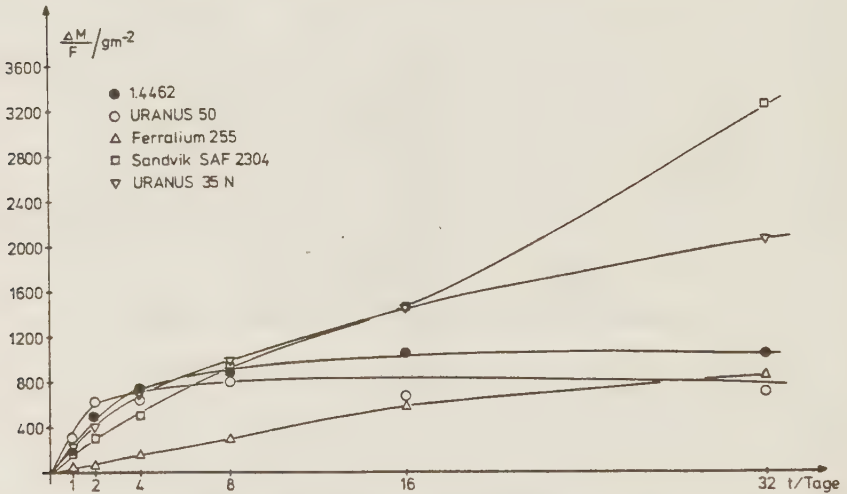


Abb. 8: Massenverlustzeit-Kurven bei der Korrosion ferritisch-austenitischer Stähle in 60%iger NaOH bei 160 °C

Wie man am Verlauf der Massenverlustzeit-Kurven deutlich sieht, passivieren die Stähle 1.4462 und URANUS 50 in siedender 60%iger NaOH ebenso wie in siedender 70%iger Natronlauge. Die Passivierung tritt dabei während einer Auslagerungszeit von 4 bis 8 Tagen auf. Nach kurzen Auslagerungszeiten von 1 und 2 Tagen sind die Massenverluste des URANUS 50 etwas höher als die des Stahls 1.4462. Der URANUS 50 passiviert aber etwas schneller, so daß die Korrosionsrate insgesamt etwas niedriger ist als die des Werkstoffs 1.4462. Vergleicht man die Massenverlustraten in 60%iger NaOH mit denen in 70%iger (Tab. 4), so stellt man fest, daß die integralen Massenverlustraten des 1.4462 und des URANUS 50, mit Ausnahme der Anfangswerte, in 70%iger NaOH niedriger sind als in 60%iger.

Absolut gesehen liegen die Massenverluste in 60%iger NaOH wesentlich höher als in 70%iger Natronlauge. In 70%iger NaOH-Lösung sind die Anfangskorrosionsraten zwar noch höher als in 60%iger, da die Passivierung aber schon nach 2 Tagen einsetzt, bleibt der Massenverlust relativ gering.

Tabelle 5: Integrale Massenverlustraten ferritisch-austenitischer Stähle unterschiedlicher Zusammensetzung in 60%iger NaOH bei 160 °C

Versuchsdauer [Tage]	Massenverlustrate / $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$				
	1.4462	URANUS 50	Ferralium 255	SAF 2304	URANUS 35N
1	8,5	12,7	1,9	7,0	9,2
2	10,4	13,0	1,3	6,2	8,4
4	7,4	7,0	1,7	5,2	7,2
8	4,7	4,2	1,5	4,8	5,0
16	2,8	1,7	1,5	3,8	3,7
32	1,3	0,9	1,1	4,2	2,7

Die Massenverlustzeit-Kurve des Ferralium 255 hat die geringste Steigung aller untersuchten Stähle (Passivbereiche ausgenommen). Die Massenverluste sind erst nach 32 Tagen geringfügig höher als die des URANUS 50, der von den passivierten Stählen den geringsten Massenverlust aufzeigt. Der absolute Massenverlust des Werkstoffs 1.4462 ist trotz Passivierung auch nach 32 Tagen höher als beim Ferralium 255. In 70%iger NaOH zeigt der Ferralium 255 ein völlig anderes Korrosionsverhalten. Obwohl auch hier die Massenverlustzeit-Kurve (Abb. 3) zu Beginn nur sehr langsam ansteigt, nimmt die Korrosionsrate nach einer Auslagerungszeit von 4 Tagen stark zu und der Ferralium 255 hat nach 42 Tagen den bei weitem höchsten Massenverlust. Der absolute Massenverlust liegt in 60%iger Natronlauge weit unter dem in 70%iger.

Ferralium 255 ist der einzige der untersuchten Stähle, der in 70%iger NaOH stärker korrodiert als in 60%iger.

In 60%iger NaOH zeigen die Stähle URANUS 35N und Sandvik SAF 2304 das schlechteste Korrosionsverhalten. Während der ersten 16 Tage ist die Korrosionsrate des SAF 2304 etwas geringer als die des URANUS 35N, danach aber steigt der Massenverlust des SAF 2304 wesentlich stärker an. Einen Überblick über die integralen Massenverlustraten nach 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Tagen gibt Tabelle 5.

Die Massenverlustraten des Stahls SAF 2304 sind in 70%iger NaOH ebenfalls sehr viel geringer als in 60%iger, obwohl die Anfangssteigung der Massenverlustzeit-Kurve in 70%iger NaOH sehr viel steiler ist als in 60%iger. Während in 60%iger NaOH der Massenverlust aber nach 16 Tagen noch einmal stark zunimmt, bleibt er in 70%iger quasi konstant. In siedender 70%iger NaOH passiviert sich der SAF 2304 also nach einer Korrosionszeit von 16 Tagen, während dies in siedender 60%iger NaOH nicht der Fall ist. Auch beim URANUS 35N ist der absolute Massenverlust bei Versuchsende in 70%iger NaOH etwas geringer als in 60%iger, obwohl auch hier die Massenverlustzeit-Kurve in 70%iger NaOH für Auslagerungszeiten bis zu 16 Tagen stärker ansteigt als in 60%iger. Der URANUS 35N passiviert aber weder in siedender 60%iger NaOH noch in siedender 70%iger Natronlauge.

3.2.1.4. Experimente in siedender 50%iger NaOH

Schlaufenproben des Werkstoffs 1.4462 wurden in 50%iger Natronlauge bei 140 °C (Siedetemperatur) getestet. In Abb. 9 ist die Massenverlustzeit-Kurve wiedergegeben.

Auch hier kann man anhand der Massenverlustzeit-Kurve deutlich erkennen, daß sich der Stahl 1.4462 auch in siedender 50%iger NaOH passiviert. Dies geschieht aber erst nach einer Auslagerungszeit von ca. 14 Tagen, also wesentlich später als in siedender 60 oder 70%iger NaOH. Die integrale Massenverlustrate nach 1000 h ist in Tabelle 6 aufgeführt.

Vergleicht man die Massenverlustrate mit der in 60%iger NaOH, so liegt der Wert für den Stahl 1.4462 in 50%iger NaOH wesentlich niedriger, in 70%iger NaOH ist die Korrosionsrate aber sogar noch etwas niedriger als in siedender 50%iger. Der Anstieg der Massenverlustzeit-Kurve verläuft in 50%iger Natronlauge wesentlich flacher als in siedender 60 oder 70%iger NaOH.

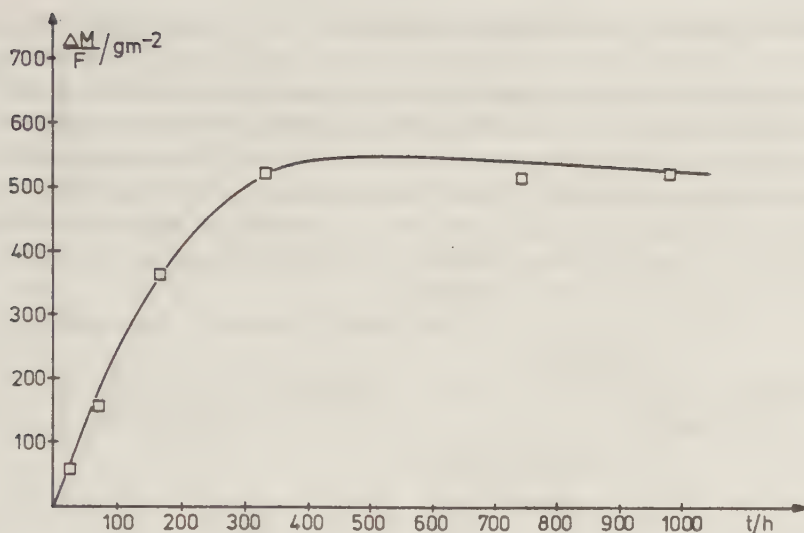


Abb. 9: Massenverlustzeit-Kurve bei der Korrosion von Schlaufenproben des Werkstoffs 1.4462 in 50%iger NaOH bei 140 °C

Tabelle 6: Integrale Massenverlustraten ferritisch-austenitischer Stähle unterschiedlicher Zusammensetzung in siedenden Natronlaugen unterschiedlicher Konzentration

NaOH - Konzentration	Massenverlustrate / $\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$			
	1.4462	URANUS 50	SAF 2304	URANUS 35N
50% / 140 °C	0,54 (1000 h)	-	-	-
40% / 128 °C	-	0,77 (425 h)	0,33 (600 h)	0,4 (600 h)
30% / 116 °C	0,05 (1000 h)	0,04 (1000 h)	-	-
20% / 106 °C	0,006 (425 h)	-	0,004 (600 h)	0,007 (600 h)

3.2.1.5. Experimente in siedender 40%iger NaOH

In 40%iger Natronlauge wurden bei 128 °C Massenverlustmessungen mit den Werkstoffen Sandvik SAF 2304, URANUS 35N und URANUS 50 durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 600 h, mit dem Werkstoff URANUS 50 wurden allerdings nur zwei Vergleichsmessungen mit einer Auslagerungszeit von 100 und 425 h durchgeführt. Die Massenverlustzeit-Kurven (Abb. 10) der Stähle Sandvik SAF 2304 und URANUS 35N verlaufen quasi parallel, wobei der Massenverlust des URANUS 35N immer höher ist als der des SAF 2304.

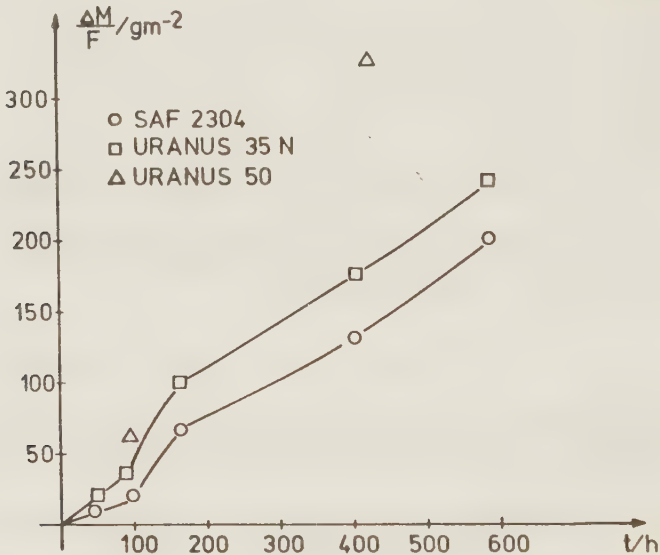


Abb. 10: Massenverlustzeit-Kurven bei der Korrosion ferritisch-austenitischer Stähle in 40%iger NaOH bei 128 °C

Für Auslagerungszeiten bis zu 100 h verlaufen die Kurven sehr flach, steigen dann aber für längere Auslagerungszeiten deutlich an. Die beiden Werkstoffe SAF 2304 und URANUS 35N passivieren in siedender 40%iger Natronlauge nicht und die Massenverluste sind wesentlich geringer als in 60 und 70%igen NaOH-Lösungen. Die integralen Massenverlustraten sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Nach einer Auslagerungszeit von 100 h ist die Korrosionsrate des URANUS 50 schon deutlich höher als die der beiden anderen Stähle und nach 425 h mehr als doppelt so hoch als für den SAF 2304. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die guten Korrosionseigenschaften des URANUS 50 und wahrscheinlich auch des 1.4462 nur dann bestehen, wenn sich diese Stähle passivieren können. Dafür sprechen auch die sehr hohen Massenverluste vor Einsetzen der Passivierung bei Bedingungen unter denen sich diese Stähle passivieren.

3.2.1.6. Experimente in siedender 30%iger NaOH

Das Korrosionsverhalten der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 wurde in 30%iger NaOH bei 116 °C untersucht.

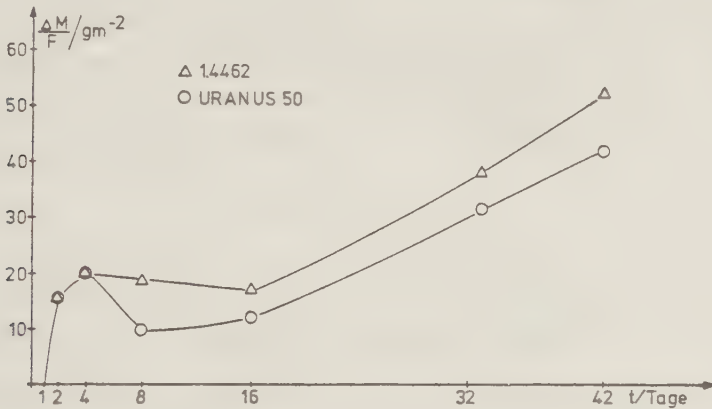


Abb. 11: Massenverlustzeit-Kurven bei der Korrosion von Proben der Stähle 1.4462 und URANUS 50 in 30%iger NaOH bei 116 °C

Die flächenbezogenen Massenverluste erwiesen sich in 30%iger NaOH als nur sehr gering (Abb. 11). Während einer Korrosionszeit bis zu 4 Tagen steigen die Massenverluste beider Werkstoffe bis auf ca. 20 g/m² an. Bei Korrosionszeiten von 4 bis 16 Tagen scheint eine Tendenz zur Passivierung zu bestehen, die beim URANUS 50 etwas stärker ausgeprägt ist als beim 1.4462. Es kann sich aber anscheinend keine dauerhafte Passivschicht bilden, da bei Korrosionszeiten von mehr als 16 Tagen die Massenverluste fast linear ansteigen.

In siedender 30%iger NaOH ist die Abtragsrate anscheinend nicht hoch genug, um eine nachfolgende Passivierung zu bewirken. Dies gilt zumindest für Korrosionszeiten bis 1000 h. (Massenverlustraten siehe Tab. 6)

3.2.1.7. Experimente in siedender 20%iger NaOH

Massenverlustmessungen in siedender 20%iger Natronlauge (106 °C) wurden mit den Stählen Sandvik SAF 2304, URANUS 35N und 1.4462 durchgeführt (Abb. 12). Der Werkstoff 1.4462 wurde wieder nur vergleichsweise bei zwei Auslagerungszeiten eingesetzt.

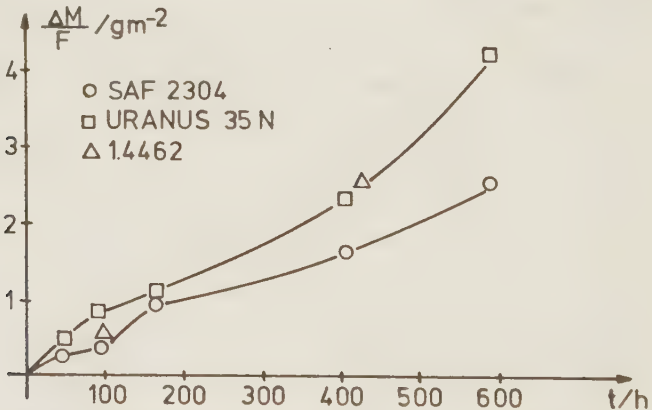


Abb. 12: Massenverlustzeit-Kurven bei der Korrosion ferritisch-austenitischer Stähle in 20%iger NaOH bei 106 °C

Ebenso wie in 40%iger NaOH korrodiert der SAF 2304 auch in 20%iger NaOH weniger stark als der URANUS 35N. Die Massenverlustraten sind nur sehr gering und liegen noch um eine 10er Potenz niedriger als in siedender 30%iger NaOH (Tab. 6). Die Korrosionsrate des 1.4462 liegt nach 100 h etwas höher als die des SAF 2304 und hat nach einer Auslagerungszeit von 425 h bereits den Wert des URANUS 35N erreicht. Auch das Korrosionsverhalten des 1.4462 ist also unter diesen Bedingungen nicht besser als das der anderen untersuchten Stähle und es findet innerhalb der Versuchszeit auch keine Passivierung statt.

3.2.1.8. Vergleich der Ergebnisse

Das Korrosionsverhalten der unterschiedlichen Legierungen weicht in den einzelnen NaOH-Lösungen meistens deutlich voneinander ab. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Stähle 1.4462 und URANUS 50 ein ähnliches Verhalten zeigen und auch die Stähle Sandvik SAF 2304 und URANUS 35N in ihrem Korrosionsverhalten zum Teil vergleichbar sind. Im Gegensatz hierzu unterscheidet sich der Ferralium 255 von allen anderen untersuchten Stählen.

Bei den Stählen 1.4462 und URANUS 50 handelt es sich um zwei Stähle, die sowohl in siedender 60 als auch in 70%iger Natronlauge passivieren (Abb. 3 und 8, Tab. 7).

Der Stahl 1.4462 ist als einziger Werkstoff auch in siedender 50%iger NaOH getestet worden und hat sich auch unter diesen Bedingungen passiviert (Abb.8). Außer anhand der Massenverlustzeit-Kurven kann man das Auftreten einer Passivierung auch an den linearen flächenbezogenen Massenverlustraten, die in Tabelle 7 aufgeführt sind erkennen. Da sich die beiden Legierungen 1.4462 und URANUS 50 in 60 und 70%iger Natronlauge sehr ähnlich verhalten, kann man annehmen, daß der URANUS 50 auch in 50%iger NaOH ein vergleichbares Korrosionsverhalten zeigt wie der 1.4462 und sich ebenfalls passiviert.

Tabelle 7: Lineare flächenbezogene Massenverlustraten ferritisch-austenitischer Stähle in NaOH-Lösungen unterschiedlicher Konzentration

NaOH-Konzentration	$v_{lin} / \text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$				
	1.4462	URANUS 50	Ferralium 255	SAF 2304	URANUS 35N
70% / 180 °C	<0,01	<0,01	1,9	<0,01	0,5
60% / 160 °C	<0,01	<0,01	0,7	5,0	1,4
50% / 140 °C	<0,01	-	-	-	-
40% / 128 °C	-	0,75	-	0,33	0,32
30% / 116 °C	0,06	0,05	-	-	-
20% / 106 °C	0,006	-	-	0,004	0,01

Auch die Legierungszusammensetzung der beiden Werkstoffe ist sehr ähnlich. So unterscheiden sie sich nur geringfügig in ihrem Mn, Cr, Mo und Ni-Gehalt, während nur der URANUS 50 noch zusätzlich Cu enthält.

Verglichen mit den anderen untersuchten Werkstoffen zeichnen sich diese beiden Stähle durch den höchsten Ni-Gehalt aus, der beim URANUS 50 noch um ca. 0,6% höher ist als beim 1.4462. Der Ni-Gehalt scheint also für die Fähigkeit der Werkstoffe, sich zu passivieren, eine entscheidende Rolle zu spielen. Polarisationsmessungen mit Inconel 600 in 50%iger NaOH bei 140 °C ergaben, daß das Passivierungsverhalten von Cr und Ni bestimmt wird /37/. Bei Freiem Korrosionspotential hat Ni einen weitaus größeren Effekt auf die Verminderung der Korrosion als Cr /29/. Auch einige andere Autoren /17, 50/ stellten fest, daß ein steigender Ni-Gehalt das Korrosionsverhalten in sauerstofffreien NaOH-Lösungen verbessert.

Über die Wirkung von Mo als Legierungselement besteht in der Literatur keine Einigkeit. Einerseits soll die Anwesenheit von Mo die SpRK-Beständigkeit von Ni-Cr-Fe Legierungen in Natronlaugen nicht verbessern /14, 17/, andererseits wurde aber auch eine Standzeitverlängerung von Proben aus Mo-haltigem Stahl gegenüber Proben aus Mo-freiem Stahl beobachtet /13/.

Versucht man einen generellen Zusammenhang zwischen dem Korrosionsverhalten in verschiedenen konzentrierten NaOH-Lösungen und der Legierungszusammensetzung herzustellen, so findet man, daß in 60%iger NaOH offenbar ein Gehalt von mehr als 5,6% Ni für die Passivierung verantwortlich ist. Dies gilt allerdings nicht mehr für 70%ige NaOH.

In 70%iger NaOH passivieren die beiden Stähle mit mehr als 5,6% Ni (1.4462, URANUS 50) zwar besonders schnell, aber auch der SAF 2304 mit einem Ni-Gehalt von nur 4,8% passiviert nach einer Korrosionszeit von mehr als 16 Tagen. Auch der URANUS 35N, der mit nur 4,2% den niedrigsten Ni-Gehalt hat, zeigt nach 16 Tagen eine starke Abnahme der Massenverlusten. Im Gegensatz dazu steigt der Massenverlust des Ferralium 255, der 5,6% Ni enthält, bei längeren Korrosionszeiten fast linear an.

Abgesehen vom Ni-Gehalt unterscheiden sich die Legierungen auch noch sehr stark in ihrem Cr-Gehalt. So hat Ferralium 255, der Stahl mit dem schlechtesten Korrosionsverhalten in 70%iger NaOH, den höchsten Cr-Gehalt, während die beiden Stähle mit dem geringsten Massenverlust, 1.4462 und URANUS 50, die niedrigsten Cr-Gehalte haben. Auch die beiden Stähle SAF 2304 und URANUS 35N enthalten fast 3% weniger Cr als der Ferralium 255. Vermutlich hat also auch der Cr-Gehalt, bzw. der Anteil an ferritischer und austenitischer Phase, einen starken Einfluß auf das Korrosionsverhalten. Weshalb sich dies aber erst in siedender 70%iger NaOH so stark bemerkbar macht (in 60%iger NaOH hat Ferralium 255 eine der niedrigsten Korrosionsraten) kann, aufgrund der vorliegenden Ergebnisse noch nicht geklärt werden.

In den weniger konzentrierten Natronlaugen passiviert keiner der untersuchten Stähle, die Massenverlustraten sinken aber mit abnehmender Konzentration und Temperatur sehr stark. Die Stähle SAF 2304 und URANUS 35N zeigen sogar ein besseres Korrosionsverhalten als die höher Ni-haltigen Stähle 1.4462 und URANUS 50.

Aus dem Verlauf der Massenverlustzeit-Kurven kann man schließen, daß für eine nachfolgende Passivierung zuerst eine hohe Massenverlustrate erforderlich ist, da bei allen durchgeführten Messungen immer die Stähle passivierten, deren Massenverlustzeit-Kurven die höchsten Anfangssteigungen aufwiesen. Dies zeigte sich sowohl bei den Massenverlustmessungen an unterschiedlichen Stählen in siedender 60 und 70%iger NaOH, als auch bei Versuchen mit dem Stahl 1.4462 in 50 und 60%iger NaOH bei unterschiedlichen Temperaturen (siehe 3.3.2.). Anders als bei den austenitischen Stählen, die sich nur passivieren, wenn die NaOH-Konzentration nicht sehr hoch ist und die Temperaturen relativ niedrig sind /36/, trat bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen nur Passivierung ab einer Konzentration von 50% und bei Siedetemperatur auf.

3.2.2. Abhängigkeit der Deckschichtzusammensetzung von der Legierungszusammensetzung und der Korrosionszeit

3.2.2.1. Experimentelle Bedingungen

Um den Ablauf der Deckschichtbildung genauer zu untersuchen, wurden Proben der Werkstoffe 1.4462, URANUS 50, Ferralium 255, Sandvik SAF 2304 und URANUS 35N (20 x 20 mm, naß mit 80er Korn geschliffen) für 1, 2, 4, 8, 16 und 32 Tage in 60%iger NaOH bei 160 °C ausgelagert.

Es wurden jeweils zwei Proben eingesetzt. Eine Probe wurde nach Beendigung des Versuchs mit dest. Wasser im Ultraschallbad gereinigt und der Massenverlust bestimmt. Danach wurde die so gereinigte Oberfläche mittels energiedispersiver Röntgenanalyse untersucht. Die andere Probe wurde zur Reinigung nur in Methanol gehängt, um die obersten Deckschichten möglichst wenig zu zerstören oder zu verändern, die anhaftende Natronlauge aber trotzdem herauszulösen. Bei dieser Methode bleiben auch die Korrosionsprodukte weitestgehend erhalten, die relativ lose auf der Oberfläche sitzen, während nach der Reinigung mit dest. H₂O im Ultraschallbad nur noch die festhaftenden Deckschichten vorhanden sind. Die Schichtdicke der Korrosionsprodukte auf den in Methanol gereinigten Proben ist also wesentlich größer als auf den mit H₂O im Ultraschallbad gereinigten. Die Zusammensetzung der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche wurde ebenfalls durch EDX-Analyse bestimmt.

3.2.2.2. Werkstoff 1.4462

In Tabelle 8 sind die mit Peakhöhe und Eichfaktoren aus den EDX-Analysen berechneten Oberflächenkonzentrationen wiedergegeben. Abbildung 13 zeigt die Änderung der Oberflächenzusammensetzung mit der Korrosionszeit.

Bei den im Ultraschallbad mit H₂O gereinigten Proben wurden folgende Elementverteilungen beobachtet:

Die Konzentration von Cr in der Oberfläche des Korrosionsproduktbelages nimmt während der ersten 4 Tage leicht zu und dann vom 4. bis 8. Tag stark ab. Vom 8. bis 32. Tag treten nur noch geringfügige Konzentrationsänderungen auf. Nach 32 Tagen beträgt der Cr-Gehalt ca. 12%.

Der Ni-Gehalt hat nach einer Auslagerungszeit von nur einem Tag auf der Oberfläche um ca. 5% gegenüber der Zusammensetzung der Schmelze zugenommen.

Am 2. und 4. Tag beträgt der Ni-Anteil nur ca. 5%, steigt aber dann bis zum 8. Tag auf ungefähr 15% an. Vom 8. bis 32.Tag geht der Ni-Gehalt allmählich bis auf 10% zurück. Nach einem geringfügigen Konzentrationsabfall während der ersten 4Tage steigt der Fe-Gehalt bis auf 78%.

Tabelle 8: Elementverteilung der Korrosionsprodukte des Werkstoffs 1.4462 nach zeitabhängiger Auslagerung in 60%iger NaOH bei 160 °C

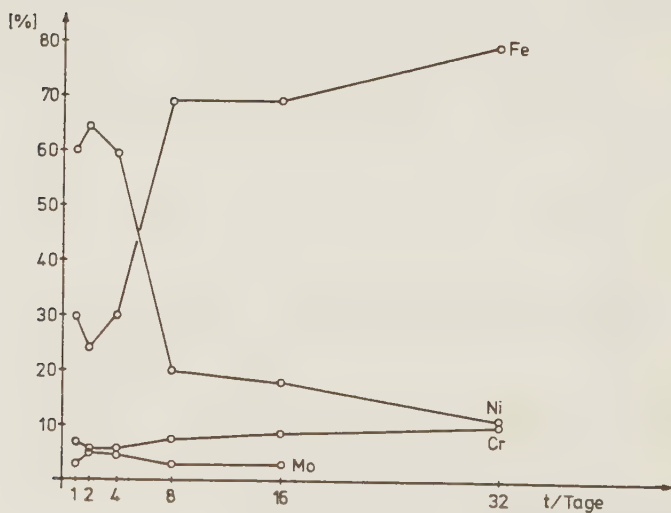
Versuchsdauer [Tage]	Reinigungs- methode a)	Oberflächenzusammensetzung [%]				
		Cr	Fe	Ni	Si	Mo
1	A	23	61	12	0,5	4
	B	7	30	60	0,4	3
2	A	26	65	5	0,5	4
	B	6	24	64	0,6	5
4	A	26	64	5	0,5	4
	B	6	30	59	-	5
8	A	10	71	15	0,6	3
	B	7	69	20	-	3
16	A	11	74	14	0,8	-
	B	9	69	18	0,4	3
32	A	12	78	10	-	-
	B	10	79	11	-	-

a) Reinigungsmethode A: Oberfläche nach Auslagerung mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt.

Reinigungsmethode B: Probe nach Auslagerung nur in Methanol gehängt.



a)



b)

Abb. 13: Abhängigkeit der Elementverteilung in Korrosionsprodukten des Werkstoffs 1.4462 von der Auslagerungszeit (vergl. Tab. 8)

Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C

a) Oberfläche mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt

b) Probe zur Reinigung in Methanol gehängt

Der Mo-Gehalt und der Si-Gehalt ändern sich nur geringfügig. Daß diese Elemente nach einer längeren Versuchsdauer nicht mehr nachgewiesen werden können, liegt eventuell an der Ungenauigkeit der Analyse, da in diesem Bereich das Untergrundrauschen sehr groß ist.

Nach Auslagerungszeiten von 1 bis 4 Tagen sind die gereinigten Oberflächen hellgrau. Diesem Aussehen entspricht ein leicht erhöhter Cr-Gehalt (~26%) und ein der Legierungszusammensetzung ungefähr entsprechender Ni-Wert (~5%).

Die Proben, die 8 Tage und länger dem Korrosionsmedium ausgesetzt waren, sind nach der Reinigung schwarz. Die Oberflächenzusammensetzung mit ca. 15% Cr und 10 - 15% Ni ist typisch für dieses Aussehen der Proben.

Bei den in Methanol gereinigten Proben, deren Deckschichten fast vollständig erhalten blieben, ist bei Expositionszeiten bis zu 4 Tagen Ni der Hauptbestandteil der äußeren Zone der Korrosionsprodukte. Die Analyse ergibt einen Ni-Gehalt von ca. 60%. In den folgenden 4 Tagen nimmt der Ni-Gehalt bis auf 20% ab. Nach 32 Tagen ist der Ni-Gehalt bis auf 11% abgesunken.

Der Fe-Gehalt verhält sich umgekehrt zum Ni-Gehalt. Vom 1. bis 4. Tag hat Eisen nur einen sehr geringen Anteil an den Korrosionsprodukten (24 - 30%). Danach steigt der Fe-Gehalt stark an und bei Versuchsende bestehen die Korrosionsprodukte zu fast 80% aus Eisen.

Der Cr-Gehalt ist für alle Korrosionszeiten sehr niedrig und schwankt zwischen 5 und 10%.

Das Aussehen der Korrosionsprodukte ändert sich ebenfalls mit der Versuchsdauer. Die Korrosionsprodukte, die hauptsächlich aus Ni bestehen, sind schwarz und sehr fein. Mit zunehmendem Fe-Gehalt werden die Produkte rotbraun und die Schicht auf der Oberfläche wird dicker.

Sowohl bei der Analyse der Oberfläche der (weitgehend kompletten) Korrosionsproduktdeckschicht, als auch bei der Analyse der festhaftenden, im Ultraschallbad nicht entfernbaren grundmaterialnahen Restdeckschicht, stellt man fest, daß die größten Konzentrationsänderungen während der ersten 8 Tage auftreten. Danach ändert sich die Zusammensetzung nur noch langsam. Bei der Bestimmung der Massenverluste sieht man, daß ebenfalls nach 8 Tagen die Passivierung einsetzt und sich der Massenverlust nur noch geringfügig ändert (Abb. 8).

3.2.2.3. Werkstoff URANUS 50

Anders als beim Stahl 1.4462 steigt der Ni-Gehalt beim Werkstoff URANUS 50 auf der Oberfläche der mit dest. H_2O im Ultraschallbad gereinigten Proben schon während der ersten 4 Tage bis auf 15% an, was auch in etwa dem Endwert nach 32 Tagen entspricht (Tab. 9, Abb. 14). Nach einer Auslagerungszeit von 1 Tag ist der Ni-Gehalt allerdings niedriger als im Grundwerkstoff. Der Cr-Gehalt nimmt, von einem am 1. Tag leicht erhöhten Wert (~29%) ausgehend, bis zum 4.Tag kontinuierlich ab. Nach 4 Tagen ist bereits der Endwert von 8-9% erreicht.

Dies gilt auch für Fe und Cu, deren Gehalt allerdings vom 1. bis zum 4. Tag ansteigt.

Während der restlichen 28 Tage treten in der phasengrenznahen Deckschicht bei allen Elementen nur noch geringfügige Schwankungen auf. Die berechneten Zusammensetzungen sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Das Aussehen der Probenoberflächen ändert sich ebenfalls nur vom 1. bis zum 4. Auslagerungstag. Nach einem Tag sieht die gereinigte Probe hellgrau aus, am 2. Tag ist sie grau und danach schwarz.

Vergleicht man die Endgehalte an Cr und Ni mit denen des 1.4462 (vergl. Abb. 13), so liegt der Cr-Gehalt beim URANUS 50 um ungefähr 3% (absolut) niedriger als beim 1.4462. Der Ni-Gehalt ist beim URANUS 50 um ca. 35 (absolut) höher als beim 1.4462. Diese Unterschiede sind möglicherweise auf den Cu-Gehalt und den leicht erhöhten Ni-Gehalt des URANUS 50 zurückzuführen.

Die Elementverteilung auf der Oberfläche der in Methanol gereinigten Proben (Abb. 14b), also der dickeren Deckschichten, zeigt, daß während der gesamten Versuchsdauer das Ni-Niveau sehr hoch bleibt.

Der Ni-Gehalt nimmt von fast 70% nach einer Korrosionszeit von 1 Tag bis auf 35% (4 Tage) ab, steigt dann wieder um gut 10% und erreicht nach 32 Tagen einen Wert von 38%.

Der Verlauf des Fe-Gehaltes ist ähnlich, allerdings genau entgegengesetzt. Wenn der Ni-Gehalt fällt, nimmt der Gehalt an Fe zu. Der Fe-Gehalt beträgt am 1. Tag nur knapp 20% und steigt mit einigen Schwankungen auf ca. 47% am 32. Tag.

Bei den Elementen Cr, Cu und Mo treten während der gesamten 32 Tage keine großen Schwankungen auf. Die Werte liegen in einem Bereich von 2,5 bis 6,5%.

Es fällt auf, daß der Ni-Gehalt der Korrosionsprodukte des URANUS 50 nach 32 Tagen um etwa 25% höher ist als der Ni-Gehalt der Korrosionsprodukte des 1.4462 zum selben Zeitpunkt. Der Fe-Gehalt der Korrosionsprodukte des URANUS 50 ist dementsprechend niedriger und auch der Gehalt an Cr ist um ca. 5% niedriger.

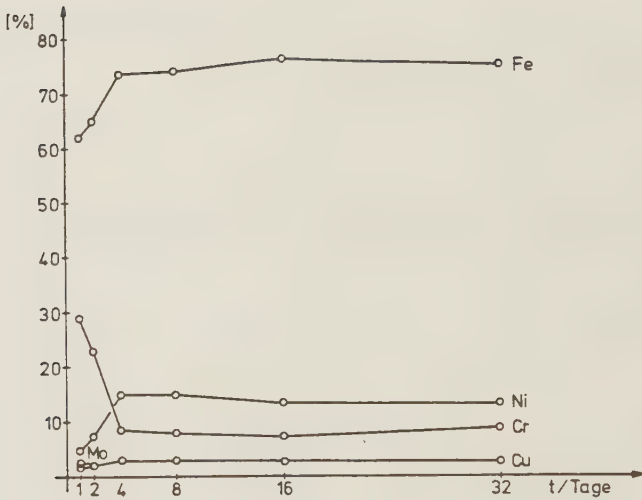
Als Beispiel für das Aussehen, der nach einer Reinigung in Methanol erhaltenen Deckschichten sind in Abbildung 15 und 16 die Oberflächen von Proben des URANUS 50 abgebildet, die 2 und 32 Tage ausgelagert waren.

Tabelle 9 : Elementverteilung der Korrosionsprodukte des Werkstoffs URANUS 50 nach zeitabhängiger Auslagerung in 60% iger NaOH bei 160 °C

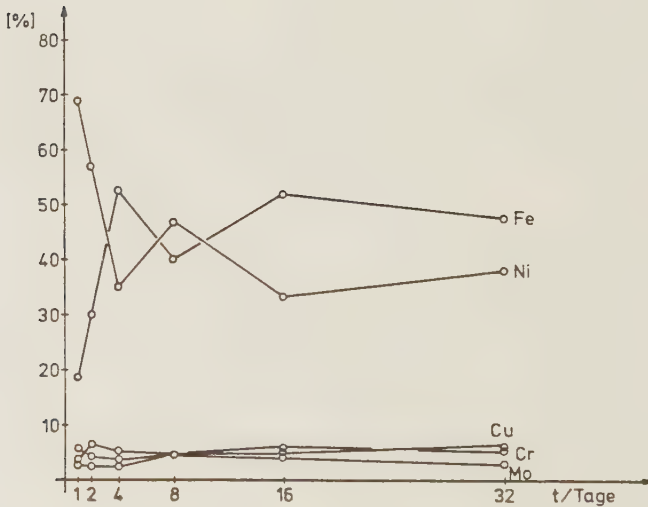
Versuchsdauer [Tage]	Reinigungs- methode a)	Oberflächenzusammensetzung [%]					
		Cr	Fe	Ni	Si	Mo	Cu
1	A	29	62	5	0,25	2	2
	B	6	19	68	0,4	3	4
2	A	23	65	7	0,25	2	2
	B	5	29	57	-	3	6
4	A	9	74	15	-	-	3
	B	4	53	35	0,26	3	5
8	A	8	74	15	-	-	3
	B	5	39	47	0,38	4	5
16	A	7	76	14	-	-	3
	B	5	52	33	-	4	5
32	A	9	75	13	-	-	3
	B	6	47	38	-	3	6

a) Reinigungsmethode A: Oberfläche nach Auslagerung mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt.

Reinigungsmethode B: Probe nach Auslagerung nur in Methanol gehängt.



a)



b)

Abb. 14: Abhängigkeit der Elementverteilung in Korrosionsprodukten des Werkstoffs URANUS 50 von der Auslagerungszeit (vergl. Tab. 9)

Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C

a) Oberfläche mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt

b) Probe zur Reinigung in Methanol gehängt



Vergrößerung: 35 : 1



Vergrößerung: 150 : 1

Abb. 15: Deckschicht auf einer Probe des URANUS 50 nach Reinigung in Methanol
Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C, 2 Tage ausgelagert



Vergrößerung: 100 : 1



Vergrößerung: 200 : 1

Abb. 16 Deckschicht auf einer Probe des URANUS 50 nach Reinigung in Methanol
Versuchsbedingungen: 60% ge NaOH, 160 °C, 32 Tage ausgelagert

3.2.2.4. Werkstoff Ferralium 255

Die EDX-Analyse der im Ultraschallbad mit dest. H_2O gereinigten Proben des Ferralium 255 zeigt, daß die Elementzusammensetzung der Deckschicht unabhängig ist von der Versuchsdauer. Die Oberflächenkonzentrationen, berechnet aus den Peakhöhen der EDX-Analysen und den jeweiligen Eichfaktoren, sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Abbildung 17 zeigt die Oberflächenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Versuchsdauer.

Die Deckschichtzusammensetzung der im Ultraschallbad gereinigten Proben kann für den betrachteten Versuchszeitraum als konstant angesehen werden. Die Konzentrationen der berücksichtigten Elemente entsprechen der Zusammensetzung des Grundmaterials, lediglich Cu konnte nicht beobachtet werden.

Die Deckschichtanalysen der in Methanol gereinigten Proben zeigen während der ersten 8 Tage eine starke Zunahme des Ni-Gehaltes bis zu 80%. Während der restlichen 24 Tage nimmt die Ni-Konzentration bis auf 40% ab. Vom ersten bis zum achten Tag sinkt der Fe-Gehalt von ca. 25% auf 15%, steigt dann aber während der restlichen Korrosionszeit auf 40% an. Der Anteil an Cr und Cu liegt während der gesamten Versuchsdauer in einem Bereich von ca. 5 bis 10%. Die Mo-Konzentration beträgt ca. 3%.

Die Massenverlustzeit-Kurve des Ferralium 255 (Abb.8) zeigt, daß dieser Werkstoff in siedender 60%iger NaOH nicht passiviert. Dies wird durch die EDX-Analysen der mit H_2O im Ultraschallbad gereinigten Proben bestätigt.

Die Zusammensetzung des Ferralium 255 unterscheidet sich von der der Legierungen 1.4462 und URANUS 50 vor allem im verminderten Ni-, Si- und Mn-Gehalt und erhöhten Gehalten an Cr und Mo. Vergleicht man die EDX-Analysen der im Ultraschallbad gereinigten Proben der Werkstoffe Ferralium 255, 1.4462 und URANUS 50 so kann man daraus die Hypothese ableiten, daß die Passivierung mit dem Anstieg des Ni-Gehaltes und eventuell auch mit der Abnahme an Cr auf der Oberfläche des Stahls zusammenhängt.

Die Elementverteilung in den Deckschichten der mit Methanol gereinigten Proben läßt keine Rückschlüsse auf den Passivierungseffekt zu.

Tabelle 10 : Elementverteilung der Korrosionsprodukte des Werkstoffs Ferralium 255 nach zeitabhängiger Auslagerung in 60% iger NaOH bei 160 °C

Versuchsdauer [Tage]	Reinigungs- methode a)	Oberflächenzusammensetzung [%]					
		Cr	Fe	Ni	Si	Mo	Cu
1	A	28	62	6	0,4	3,5	-
	B	12,5	26	53	0,4	3,5	4
2	A	29	62	5,5	-	3	-
	B	12	26	52	0,4	3,5	6
4	A	30	62	5	0,3	3	-
	B	6	16	65	0,4	3	10
8	A	30	62	5	0,3	3	-
	B	5,5	15	80	-	-	7
16	A	29	63	5	0,3	3	-
	B	8,5	24	55	-	-	12
32	A	30	62	5	-	3	-
	B	10,5	39	39	0,3	2	8

a) Reinigungsmethode A: Oberfläche nach Auslagerung mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt.

Reinigungsmethode B: Probe nach Auslagerung nur in Methanol gehängt.

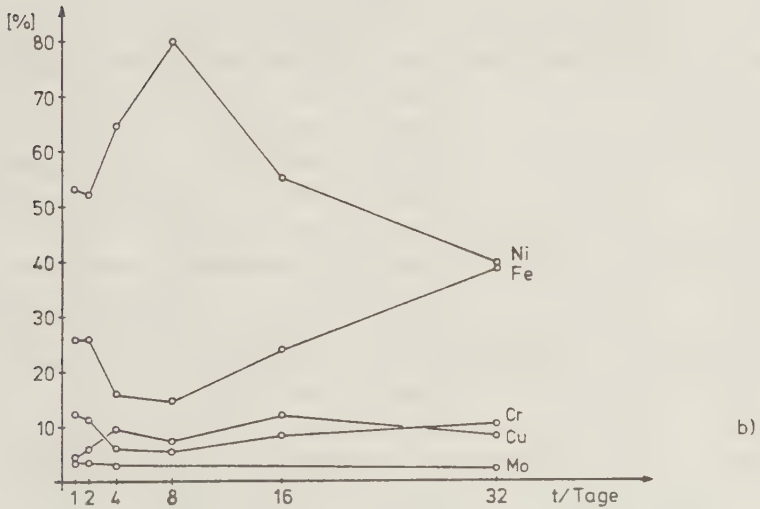
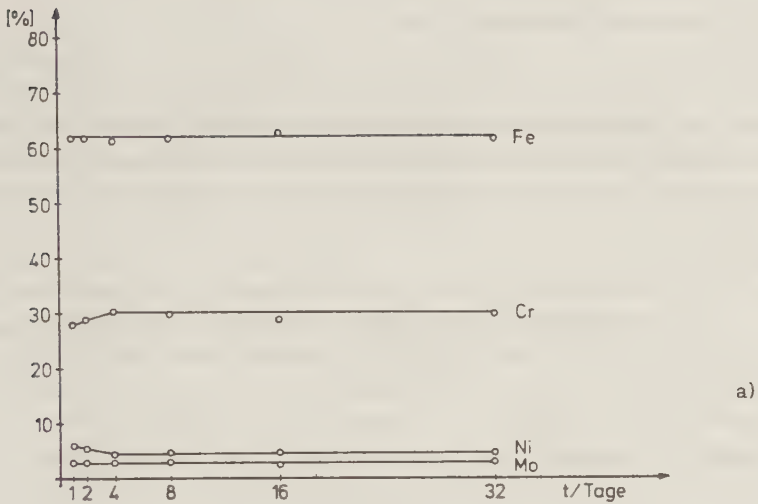


Abb. 17: Abhängigkeit der Elementverteilung in Korrosionsprodukten des Werkstoffs Ferralium 255 von der Auslagerungszeit (vergl. Tab.10)
Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C
a) Oberfläche mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt
b) Probe zur Reinigung in Methanol gehängt

3.2.2.5. Werkstoff Sandvik SAF 2304

Bei den EDX-Analysen der in dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigten Proben aus Sandvik SAF 2304 erhält man konstante Werte für die Gehalte an Fe, Cr und Ni (Tab. 11, Abb. 18). Die Gehalte der jeweiligen Elemente stimmen ebenso wie beim Ferralium 255 mit den entsprechenden Gehalten des Grundwerkstoffs überein.

Tabelle 11: Elementverteilung der Korrosionsprodukte des Werkstoffs Sandvik SAF 2304 nach zeitabhängiger Auslagerung in 60%iger NaOH bei 160 °C

Versuchsdauer [Tage]	Reinigungs- methode a)	Oberflächenzusammensetzung [%]				
		Cr	Fe	Ni	Si	Mo
1	A	27,5	68	3,2	-	-
	B	7,2	28	65	-	-
2	A	26	68	5	-	-
	B	6	25	69	-	-
4	A	26	70	4	-	-
	B	5,5	34	60,5	-	-
8	A	26	68	5	-	-
	B	7,5	38	54	-	-
16	A	27	69	4	-	-
	B	12	63	25	-	-
32	A	27	68,5	4,5	-	-
	B	26	45	29	-	-

a) Reinigungsmethode A: Oberfläche nach Auslagerung mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt.

Reinigungsmethode B: Probe nach Auslagerung nur in Methanol gehängt.

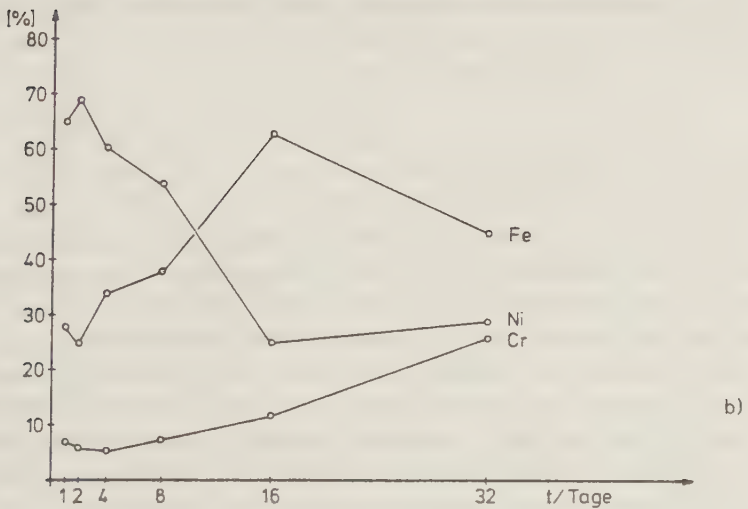
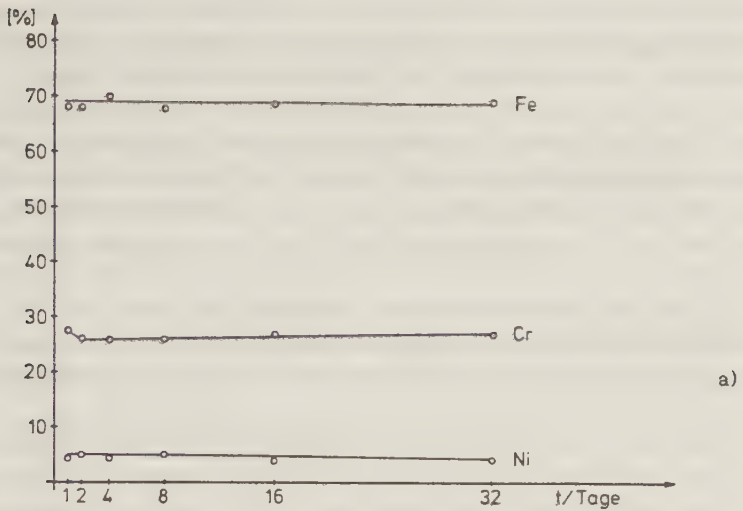


Abb. 18: Abhängigkeit der Elementverteilung in Korrosionsprodukten des Werkstoffs Sandvik SAF 2304 von der Auslagerungszeit (vergl. Tab. 11)
Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C
a) Oberfläche mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt
b) Probe zur Reinigung in Methanol gehängt

Einige der ausgelagerten Proben zeigen geringe Mengen an festhaftenden schwarzen Korrosionsprodukten. Diese haben eine ähnliche Zusammensetzung wie die Deckschichten passivierter Proben (Ni-Gehalt ca. 10%, Cr-Gehalt 10-15%).

Ein neuer Effekt konnte bei der EDX-Analyse der in Methanol gereinigten Proben beobachtet werden. Der Ni-Gehalt nimmt von ca. 70% zu Beginn der Versuche bis auf ca. 30% gegen Versuchsende ab, während der Fe-Gehalt von 25% auf 45% ansteigt. Ungewöhnlich ist aber der Anstieg der Cr-Konzentration gegen Ende der Versuchszeit auf ca. 25%.

Durch die Massenverlustmessungen ist bekannt, daß auch der SAF 2304 zu den Stählen gehört, die bei den gegebenen Versuchsbedingungen nicht passivieren. Die Massenverlustrate des Sandvik ist außerdem besonders hoch in 60%iger NaOH.

Während der letzten 16 Tage steigt die Massenverlustzeit-Kurve (Abb.8) noch einmal stark an, was mit einer deutlichen Konzentrationszunahme an Cr in der äußeren Korrosionsproduktdeckschicht zusammenfällt. Die Zusammensetzung des SAF 2304 unterscheidet sich von den Werkstoffen 1.4462 und URANUS 50 hauptsächlich durch den sehr niedrigen Mo-Gehalt und den niedrigen Ni-Gehalt.

3.2.2.6. Werkstoff URANUS 35N

Auch der URANUS 35 N passivierte unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht (Abb. 8). Die Elementverteilung auf der Probenoberfläche zeigt Abbildung 19 und die Oberflächenkonzentrationen sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Bei der Oberflächenanalyse der in dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigten Proben treten, wie auch beim Ferralium 255 und SAF 2304, keine nennenswerten Unterschiede gegenüber der Zusammensetzung des Grundwerkstoffs auf. Die Elementverteilung auf der Oberfläche ist ebenfalls unabhängig von der Korrosionszeit.

Die Analyse der in Methanol gereinigten Proben zeigt während der ersten acht Tage für Ni einen Gehalt von ca. 60% und für Fe von ca. 30%. Danach fällt der Ni-Gehalt auf 30% und der Fe-Gehalt steigt auf 60%. Die Cr-Konzentration liegt bis zum 16. Tag fast konstant bei 7%, während der letzten 16 Tage steigt der Cr-Gehalt aber nahezu auf das Doppelte. Dieses Verhalten hat Ähnlichkeit mit dem Konzentrationsverlauf des Chroms beim SAF 2304. Die Massenverlustrate des URANUS 35 N ist aber vom 16. bis zum 32. Tag viel geringer als die des Sandvik. Unterschiede im Gehalt des Grundwerkstoffs der beiden Stähle treten bei Mn, Mo und Ni auf.

Vergleicht man die Zusammensetzung mit den passivierbaren Stählen 1.4462 und URANUS 50, so besitzt der URANUS 35 N etwas weniger Cr, weniger Ni und kein Mo.

Aufgrund des Korrosionsverhaltens der verschiedenen Stähle kann man davon ausgehen, daß die Passivierung des 1.4462 und des URANUS 50 durch die Bildung einer Deckschicht mit einem Gehalt von 8-15% Cr und 10-15% Ni hervorgerufen wird. Eine solche Deckschichtzusammensetzung konnte bei den nicht passivierten Stählen nicht beobachtet werden.

Tabelle 12: Elementverteilung der Korrosionsprodukte des Werkstoffs URANUS 35 N nach zeitabhängiger Auslagerung in 60%iger NaOH bei 160 °C

Versuchsdauer [Tage]	Reinigungs- methode a)	Oberflächenzusammensetzung [%]				
		Cr	Fe	Ni	Si	Mo
1	A	27	68	5	-	-
	B	7,4	28	60	0,6	3
2	A	26	69	5	-	-
	B	7	27	62	0,5	4
4	A	27	68	5	-	-
	B	7	36	57	-	-
8	A	27	69	4	-	-
	B	6,8	30	63	-	-
16	A	27	68,6	4,4	-	-
	B	8	41	50	-	-
32	A	24,7	70	5,3	-	-
	B	13	59	28	-	-

a) Reinigungsmethode A: Oberfläche nach Auslagerung mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt.

Reinigungsmethode B: Probe nach Auslagerung nur in Methanol gehängt.

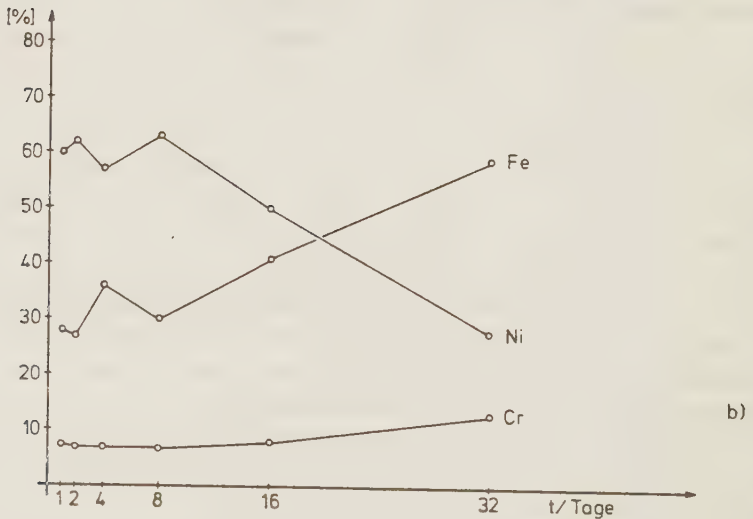
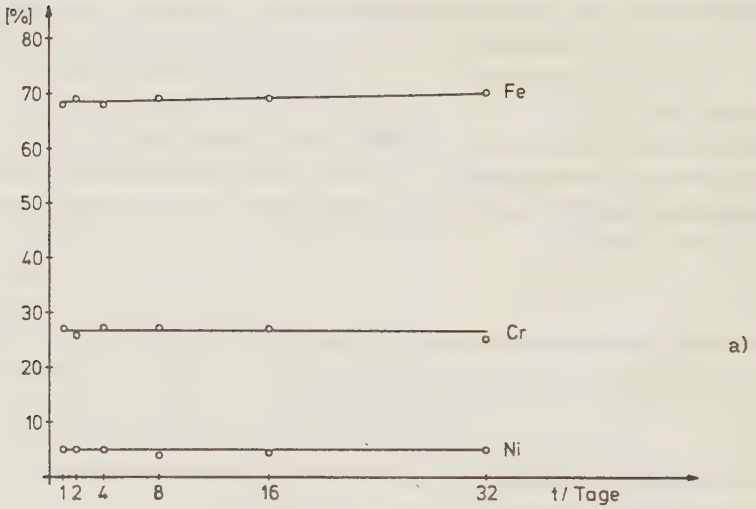


Abb. 19: Abhängigkeit der Elementverteilung in Korrosionsprodukten des Werkstoffs URANUS 35 N von der Auslagerungszeit (vergl. Tab 11)
Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C
a) Oberfläche mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt
b) Probe zur Reinigung in Methanol gehängt

3.2.2.7. Ergebnisse

Die EDX-Analysen der Korrosionsprodukte zeigten, daß diese zu einem großen Teil aus Ni bestehen. Die Frage ist nun, ob diese Ni-Anreicherung durch eine selektive Auflösung der anderen Legierungsbestandteile hervorgerufen wird oder ob eine gleichmäßige Korrosion stattfindet und Ni nachträglich wieder abgeschieden wird.

Hierzu haben bereits mehrere Autoren /19, 36, 37, 61/ herausgefunden, daß Fe und Cr aus Ni-Cr-Fe Legierungen bevorzugt herausgelöst werden. Aus einer Ni-Cu Legierung wurde hauptsächlich Cu herausgelöst /62, 63/ und bei Mo-haltigen Legierungen wird in konzentrierten Natronlaugen bevorzugt Mo aufgelöst /64/.

Die Korrosionsproduktdeckschichten, die sich auf mehreren Fe-Cr-Ni Legierungen (Austenite) nach einer Auslagerung von 336 h in siedender 50%iger und nach 72 h in siedender 60%iger NaOH gebildet hatten, bestanden aus einer porösen Ni-reichen Deckschicht, die nur leicht auf der Oberfläche haftete /64/. Die Probenoberfläche unter den Korrosionsprodukten war schwarz. Bei der AAS-Analyse dieser in Säure gelösten Korrosionsprodukte erhielt man sehr viel geringere Gehalte an Fe und Cr als im Grundmaterial, während der Ni-Wert erhöht war /64/.

Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den in dieser Arbeit erzielten Resultaten überein (vgl. auch ESCA-Untersuchungen 3.2.3.). Man kann also auch bei den hier untersuchten Legierungen davon ausgehen, daß die Ni-Anreicherung in den Korrosionsprodukten durch eine selektive Auflösung der Hauptbestandteile Fe und Cr bewirkt wird. In wieweit dies auch für die Legierungselemente Mo und Cu gilt kann nicht entschieden werden, da diese zum Teil in den Korrosionsprodukten in gleicher oder sogar leicht erhöhter Konzentration wie im Stahl nachgewiesen werden konnten. Auf das Korrosionsverhalten, insbesondere auf die Fähigkeit des Stahls sich zu passivieren, scheinen diese Elemente aber keinen entscheidenden Einfluß zu haben.

Für die Passivierung scheint es wichtig zu sein, daß durch eine starke Auflösung von Fe und Cr eine möglichst durchgehende Ni-reiche Schicht gebildet wird. Je größer diese Auflösungsgeschwindigkeit ist, also je größer die Massenverlustrate, desto schneller wird diese Ni-reiche Schicht gebildet und desto schneller setzt die Passivierung ein.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann man sagen, daß in siedender 60%iger NaOH offenbar ein Ni-Gehalt an der Probenoberfläche von 10-15%, bei gleichzeitigem Cr-Gehalt von 7-12%, ausreicht, damit der Stahl passiv wird. In siedender 60%iger Natronlauge kann sich eine derartige Deckschicht innerhalb der Versuchszeit nur bei Legierungen mit einem Ni-Gehalt von mehr als 5,6% bilden.

3.2.3. ESCA-Untersuchung der Korrosionsproduktdeckschichten

Santarini und Boos /65-68/ haben in ihren Arbeiten einzelne Kristalle des austenitischen Stahls vom Typ 304 in 10 bis 50%iger NaOH untersucht. Dabei bildete sich auf der Probenoberfläche eine fein kristalline Schicht aus elementarem Ni, die durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen wurde. Darunter fanden sie eine kubisch-flächenzentrierte Phase, bestehend aus einer Ni-angereicherten Phase des austenitischen Stahls. Als dritte Schicht hatte sich eine hexagonale Phase gebildet, die aus einem Mischoxid NaMO_2 bestand und deren Strukturparameter denen von $\alpha\text{-NaFeO}_2$, NaNiO_2 und NaCrO_2 entsprachen. Santarini und Boos vermuten, daß die Ni-Schicht durch eine nachträgliche Zementation von elementarem Ni auf der Probenoberfläche gebildet wird.

Da auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten EDX-Analysen eine hohe Ni-Anreicherung in der äußeren Deckschicht gefunden wurde, sollte geprüft werden, ob es sich eventuell auch bei den hier untersuchten ferritisch-austenitischen Stählen um elementares Ni handelte.

Um Aussagen über die Oxidationsstufen der einzelnen Elemente machen zu können, wurden die Korrosionsprodukte mittels ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) analysiert. Diese Untersuchungen wurden von der Bayer AG, Leverkusen, durchgeführt. Als Probenmaterial dienten einige der zuvor durch EDX-Analyse auf ihre Deckschichtzusammensetzung untersuchten Proben (vgl. 3.2.2.). Eine von der Bayer AG erneut durchgeführte EDX-Analyse bestätigte im die bei eigenen Analysen erhaltenen Ergebnisse.

Die ESCA-Analysen (Abb.20) ergaben, daß die Deckschicht, die nach einer Ultraschallreinigung auf der Oberfläche der Proben zurückbleibt, nur äußerst dünn ist und beim Sputtern sehr schnell das Grundmaterial erreicht wird (Abb.21). Die Deckschicht auf den in Methanol gereinigten Proben ist dagegen sehr dick. Eine Bestimmung der Deckschichtdicke konnte mittels ESCA aber nicht durchgeführt werden, da die Deckschichten beim Sputtern durch den Ionenstrahl zersetzt wurden.

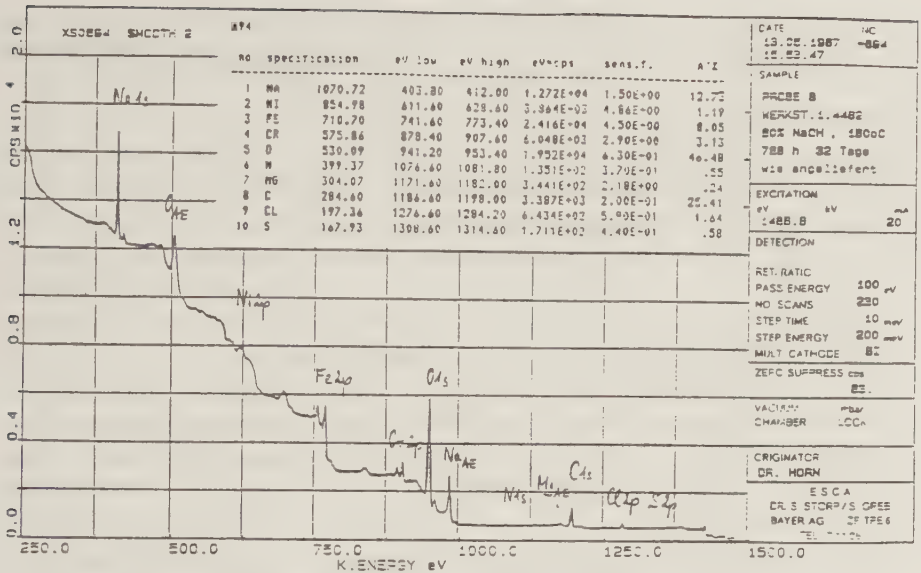


Abb. 20: ESCA-Analyse der Probenoberfläche des Werkstoffs 1.4462 nach einer Korrosionszeit von 32 Tagen in 60%iger NaOH, 160 °C
Reinigung mit dest. H₂O im Ultraschallbad

Die ESCA-Analyse der Korrosionsprodukte zeigte, daß alle Elemente in oxidiert Form vorliegen. Dies widerlegt die Vermutung, daß die oberste sehr Ni-reiche Schicht der in Methanol gereinigten Proben, wie bei Santarini und Boos /53-56/, elementares Ni enthält und durch eine Zementation von elementarem Ni entsteht. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen bilden sich also auf austenitischen und ferritisch-austenitischen Stählen unterschiedliche Ni-reiche Deckschichten. Die Ergebnisse bekräftigen die Vermutung, daß die Legierungsbestandteile Cr und Fe bevorzugt aufgelöst werden, während Ni auf der Oberfläche zurück bleibt. Dies wird auch zusätzlich durch den niedrigen Cr-Gehalt der Korrosionsprodukte bestätigt.

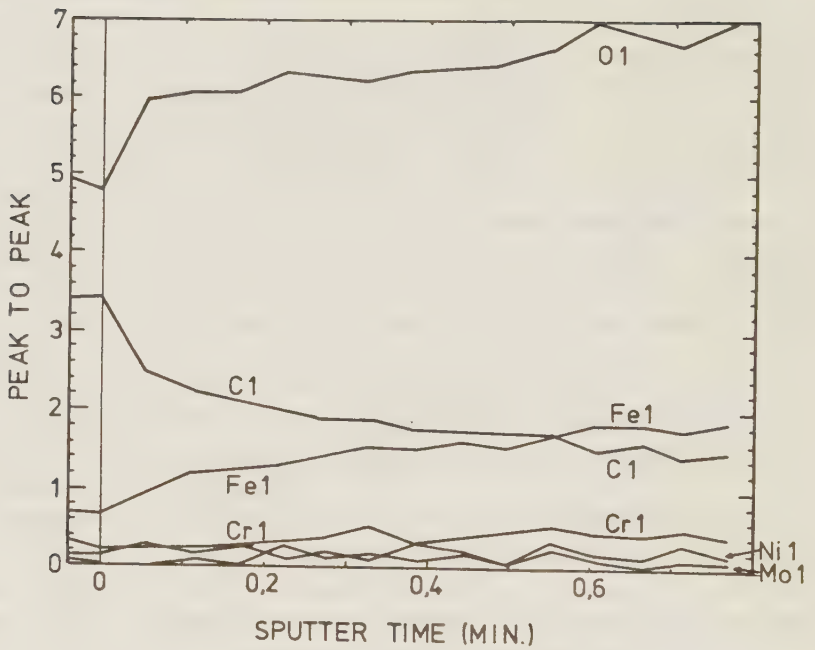


Abb. 21: Profilanalyse des Werkstoffs 1.4462 nach einer Korrosionszeit von 32 Tagen in 60%iger NaOH, 160 °C
Reinigung mit dest. H₂O im Ultraschallbad
Sputter-Zeit: 0,8 min = 66,7 nm

3.3. Parameterstudie am Beispiel des Werkstoffs 1.4462

3.3.1. Experimentelle Bedingungen

Die hier beschriebenen Versuche wurden in den gleichen PTFE-Apparaturen durchgeführt, wie schon unter 3.2.1.1. beschrieben. Bei den Proben handelte es sich um Schlaufenproben, die ebenfalls im Werkstofflabor der Bayer AG, Leverkusen, entsprechend - der nicht mehr gültigen - DIN 50 908 hergestellt wurden. Die Werkstoffoberfläche wurde zuvor trocken, quer zur Biegerichtung mit 80er Körnung geschliffen.

Zu Beginn der Versuche wurden die Proben mit Methanol gereinigt und ausgewogen. Danach wurden sie in die NaOH-Lösung eingesetzt und die gesamte Apparatur auf die gewünschte Versuchstemperatur aufgeheizt. Wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, wurden die Apparaturen während der gesamten Versuchsdauer mit N_2 (5.0) gespült. Ein Teil der Proben wurde in regelmäßigen Abständen aus der Lösung herausgenommen und mit dest. H_2O im Ultraschallbad gereinigt. Die Proben wurden anschließend getrocknet, ausgewogen und wieder in die Lösung eingesetzt. Die übrigen Proben wurden während der gesamten Versuchsdauer nicht aus der NaOH herausgenommen.

3.3.2. Einfluß der Temperatur in 50 und 60%iger NaOH

Zur Untersuchung des Temperatur- und Konzentrationseinflusses der NaOH auf das Korrosionsverhalten des Stahls 1.4462 wurden Massenverlustmessungen in 50%iger NaOH bei 80, 100, 120 und 140 °C, und in 60%iger NaOH bei 120, 140 und 160 °C durchgeführt.

Die Massenverlustzeit-Kurven in 50%iger NaOH (Abb. 22) zeigen, daß sich der Werkstoff 1.4462 bei 140 °C, was ungefähr der Siedetemperatur entspricht, passiviert, während bei niedrigeren Temperaturen die Massenverluste fast linear ansteigen. Die Korrosionsraten sind bei 80 °C am niedrigsten und nehmen bei höheren Temperaturen stark zu. Dies gilt bei Auslagerungszeiten bis zu 300 h auch für 140 °C heiße Natronlauge. Da der Massenverlust dann aber konstant bleibt, ist die Massenverlustrate nach 1000 h in 120 °C heißer 50%iger NaOH sogar höher als bei 140 °C. Wie Abbildung 22 zeigt, sind die Unterschiede im Massenverlust zwischen den regelmäßig herausgenommenen und gereinigten Proben und den während der gesamten Versuchsdauer in der Lösung belassenen Proben nicht signifikant. Die integralen und linearen Massenverlustraten sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Bemerkenswert ist, daß sich die Proben passivieren konnten, obwohl die Korrosionsdeckschichten mehrmals zwischendurch entfernt wurden. Die Passivierung trat aber nur bei den Proben auf, die nach kurzen Auslagerungszeiten die höchsten Korrosionsraten aufwiesen. Dies wurde auch schon bei den Untersuchungen verschiedener ferritisch-austenitischer Stähle in konzentrierten Natronlauge festgestellt (vgl. 3.2.1.8.).

Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus Versuchen von Schlecker /1/ zeigt in 50%iger NaOH bei 80 und 100 °C eine gute Übereinstimmung der Massenverlustraten (Tab. 13). Bei 120 °C trifft dies allerdings nicht mehr zu. Hier ist der von Schlecker bestimmte Wert fast dreimal so hoch wie die in dieser Arbeit bestimmte Massenverlustrate.

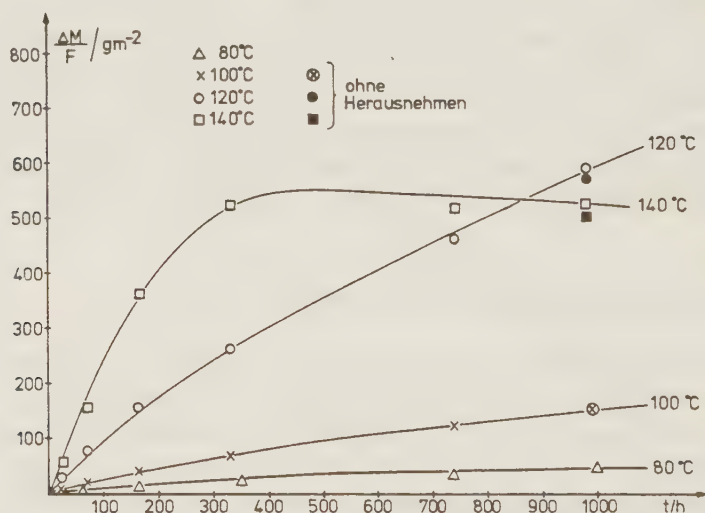


Abb. 22: Massenverlustzeit-Kurven der Korrosion von Schlaufenproben des Stahls 1.4462 in 50%iger NaOH bei 80, 100, 120 und 140 °C

Die Massenverlustrate bei 120 °C ist in 50 und 60%iger NaOH ungefähr gleich groß. Die lineare Massenverlustrate ist allerdings in 60%iger NaOH etwas höher als in 50%iger. Außerdem sind in 60%iger NaOH, ähnlich wie in 50%iger, die Massenverluste nach 1000 h bei Siedetemperatur (160 °C) und 20° darunter (140 °C) ungefähr gleich groß. Es tritt ebenfalls wieder nur bei der Siedetemperatur eine Passivierung ein (Abb. 23).

Diese Ergebnisse bestätigen die schon in 3.2.2.7. aufgestellte Hypothese, daß sich die Stähle nur passivieren können, wenn die Massenverlustrate nach kurzen Auslagerungszeiten sehr hoch ist.

In 60%iger NaOH stimmen die Massenverlustraten der Schlaufenproben, die während des Versuchs nicht herausgenommen und gereinigt wurden, nur noch bei einer Versuchstemperatur von 120 °C mit denen der regelmäßig gereinigten Proben überein. Die Massenverluste der zwischenzeitlich nicht gereinigten Proben liegen nach 1000 h fast alle in einem Bereich von 600 bis 750 g m⁻².

Ein Vergleichsversuch, bei dem mehrere Proben unterschiedlich lange getestet wurden, zeigte, daß der Massenverlust in einer 60%igen NaOH-Lösung bei 160 °C schon nach ca. 100 h kaum noch zunimmt, wenn die gebildete Deckschicht nicht immer wieder entfernt wird. Die Massenverlustrate in siedender 60%iger NaOH nach 1000 h entspricht auch ungefähr den in anderen Versuchen mit Einzelproben erzielten Werten (vgl. 3.2.1.3.).

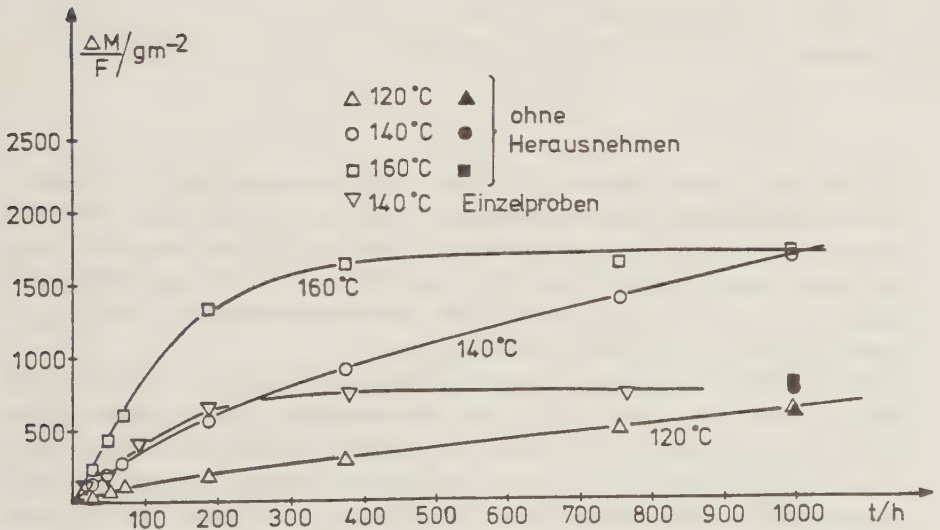


Abb. 23: Massenverlustzeit-Kurven der Korrosion von Schlaufenproben des Stahls 1.4462 in 60%iger NaOH bei 120, 140 und 160 °C

Tabelle 13: Integrale und lineare Massenverlustraten des Stahls 1.4462 in 50 und 60%iger NaOH unterschiedlicher Temperatur

NaOH-Konz. [%]	Temperatur [°C]	v_{int} [gm ⁻² h ⁻¹]	v_{liirr} [gm ⁻² h ⁻¹]	v_{lin} [mma ⁻¹]	v /1/ [mma ⁻¹] a)
50	80	0,045	0,037	0,041	0,045
50	100	0,16	0,125	0,139	0,18
50	120	0,64	0,48	0,53	1,5
50	140	0,54	<0,01	<0,01	
60	120	0,61	0,51	0,57	
60	140	1,68	1,23	1,37	
b) 60	140	0,9	<0,01	<0,01	
60	160	1,70	<0,01	<0,01	

a) Schlecker, unveröffentlichte Ergebnisse /1/

b) Messung wurde mit Einzelproben durchgeführt

Da auch in 140 °C heißer 60%iger Natronlauge der Massenverlust der 1000 h ausgelagerten Einzelprobe sehr viel niedriger liegt als der von zwischenzeitlich mehrmals gereinigten Proben, läßt dies die Vermutung zu, daß auch bei einer Temperatur von 140 °C eine Passivierung stattfinden kann, wenn die Korrosionsproduktdeckschichten nicht immer wieder entfernt werden. Wie die Massenverlustzeitkurve von Einzelproben zeigt (Abb. 23), ist dies auch wirklich der Fall.

Eine EDX-Analyse der bei diesem Versuch auf den Proben gebildeten Deckschichten zeigt einen ähnlichen Verlauf der Cr- und Ni-Gehalte wie in 160 °C heißer Lauge (vgl. 3.2.2.2., Abb. 10). In 140 °C heißer Lösung findet man auf der im Ultraschallbad gereinigten Probenoberfläche aber erst nach einer Auslagerung von 16 Tagen einen erhöhten Ni- und verminderten Cr-Gehalt (Abb. 24). Bei einer 160 °C heißen 60%igen NaOH-Lösung findet dies schon während einer Korrosionszeit zwischen 4 und 8 Tagen statt.

Die niedrigere Korrosionsgeschwindigkeit in 140 °C heißer NaOH ist anscheinend dafür verantwortlich, daß sich die Passivschicht langsamer bildet und wenn die Deckschichten zwischendurch entfernt werden gar nicht entstehen kann.

Wenn die Proben nach kurzen Korrosionszeiten zum ersten Mal aus der NaOH-Lösung herausgenommen werden, befindet sich auf der Oberfläche eine metallisch glänzende Deckschicht, welche stellenweise aufgesprungen oder abgeblättert sein kann. Im Verlauf der restlichen Versuchszeit bildeten sich bei niedrigen Temperaturen schwarze Korrosionsprodukte. Bei den bei 140 und 160 °C in NaOH beanspruchten Proben bildete sich ein rotbraunes, schlammartig aussehendes Korrosionsprodukt. Eine nähere Charakterisierung der Korrosionsprodukte mittels röntgenographischer Untersuchungen verlief ohne Ergebnis, da sich die Korrosionsprodukte stets als röntgenamorph erwiesen.

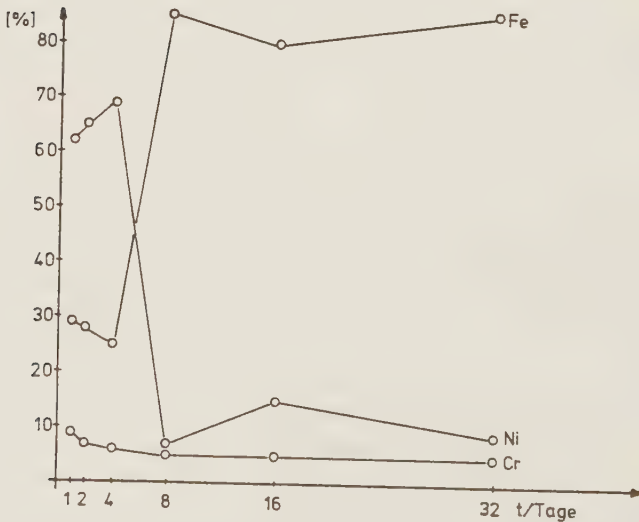
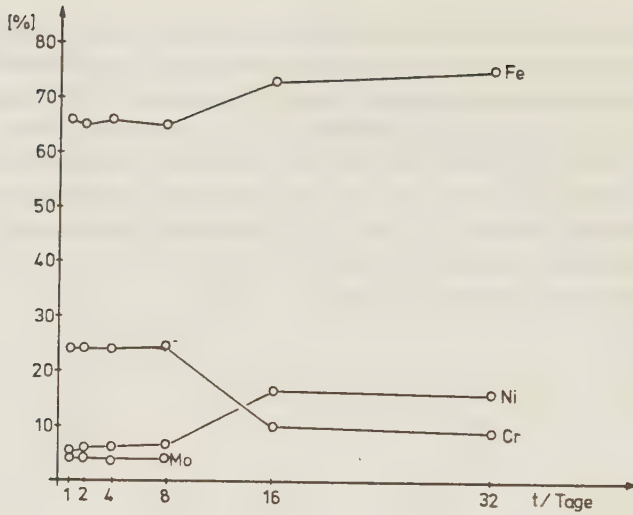


Abb. 24: Abhängigkeit der Elementverteilung in Korrosionsprodukten des Werkstoffs 1.4462 von der Auslagerungszeit

Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 140 °C

a) Oberfläche mit dest. H₂O im Ultraschallbad gereinigt

b) Probe zur Reinigung in Methanol gehängt

3.3.3. Einfluß der Belüftung

Um den Einfluß von Sauerstoff auf das Korrosionsverhalten von ferritisch-austenitischen Stählen in Natronlaugen zu testen, wurden Massenverlustmessungen an Proben des Stahls 1.4462 in siedender 60%iger NaOH unter Zufuhr von synthetischer Luft durchgeführt.

Die Ergebnisse (Abb. 25, Tab. 14) zeigen keine grundlegenden Unterschiede zu mit N_2 -begaster Natronlauge. Wie die Massenverlustzeit-Kurve zeigt, setzt auch in Luftbegaster 60%iger NaOH nach ca. 8 Tagen die Passivierung ein.

Tabelle 14: Integrale Massenverlustraten bei der Korrosion von Schlaufenproben des Werkstoffs 1.4462 in siedender 60%iger NaOH unter Zufuhr von synthetischer Luft

Versuchsdauer [Tage]	Massenverlustrate [gm ⁻² h ⁻¹]
1	10,4
2	10,2
4	9,5
8	6,9
16	3,3
32	1,8
42	1,3

Die Passivierung findet in mit N_2 -begaster NaOH bereits zwischen 4 und 8 Tagen statt, während sie unter Sauerstoffzufuhr erst bei Auslagerungszeiten ab 8 Tagen einsetzt. Vergleicht man die Massenverlustraten mit denen in N_2 -begaster 60%iger NaOH, bei deren Bestimmung ebenfalls Einzelproben eingesetzt wurden, so sind die Massenverlustraten unter Sauerstoffzufuhr nur geringfügig höher (vgl. 3.2.1.3.). Insgesamt gesehen ändert sich das Korrosionsverhalten beim Wechsel von N_2 -Begasung auf synthetische Luft nicht.

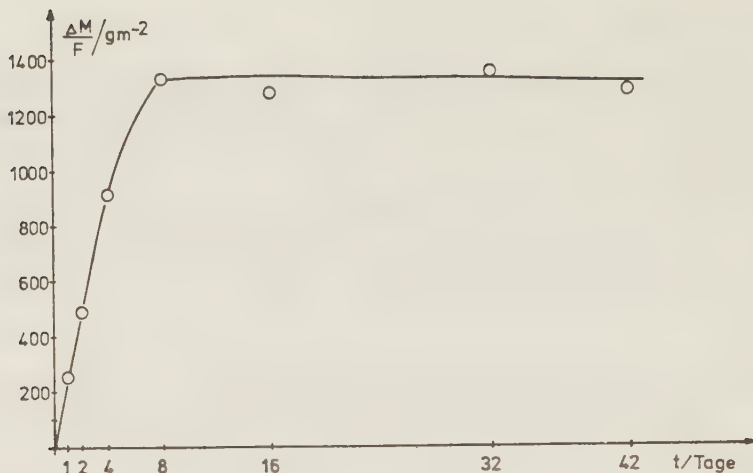


Abb. 25: Massenverlustzeit-Kurve bei der Korrosion von Proben des Werkstoffs 1.4462 in 60%iger NaOH bei 160 °C unter Zufuhr von synthetischer Luft

Um die gebildeten Korrosionsprodukte näher zu analysieren, wurden die festen Rückstände, die bei der Reinigung mit H_2O im Ultraschallbad ausfielen, aufgefangen und getrocknet. Zu den bei der Probenreinigung anfallenden Korrosionsprodukten läßt sich folgendes feststellen:

Nach einer Korrosionszeit von 1 und 2 Tagen war die überstehende Lösung wasserklar. Die festen Korrosionsprodukte waren schwarz und stark magnetisch, was durch den hohen Ni-Anteil bewirkt wurde (vgl. Tab. 15). Bei längeren Korrosionszeiten traten zusätzlich noch braune Korrosionsprodukte auf, und die überstehende Lösung war trübe und bräunlich gelb gefärbt. Hierbei handelte es sich wahrscheinlich um fein verteiltes Eisenhydroxid. Eine ähnliche Abhängigkeit der Korrosionsprodukte von der Korrosionszeit konnte auch bei Proben beobachtet werden, die in N_2 -begaster Natronlauge ausgelagert waren.

Eine EDX-Analyse der Korrosionsprodukte zeigte, daß ebenso wie in N_2 -begaster Natronlauge, die Korrosionsprodukte nach kurzen Auslagerungszeiten hauptsächlich aus Ni bestehen (Tab. 15). Bei längeren Auslagerungszeiten ist der Cr-Gehalt der Korrosionsprodukte in mit Luft-begaster Natronlauge etwas höher als bei N_2 -Begasung. Man kann also sagen, daß die Begasung der Natronlauge mit N_2 oder synthetischer Luft auf das Korrosionsverhalten des Werkstoffs 1.4462 bei den untersuchten Bedingungen keinen wesentlichen Einfluß hat.

Tabelle 15: Elementverteilung der Korrosionsprodukte des Werkstoffs 1.4462 nach zeitabhängiger Auslagerung in 60%iger NaOH bei 160 °C und unter Zufuhr von synthetischer Luft

Versuchsdauer [Tage]	Oberflächenzusammensetzung [%]		
	Cr	Fe	Ni
1	7	27	66
2	9	33	58
4	11	51	38
8	14	60	26
16	15	69	16
32	16	71	13
42	15	72	13

3.3.4. Verhalten der Schweißnaht in 60%iger NaOH in Abhängigkeit von der Temperatur

Um das Korrosionsverhalten von Schweißverbindungen des Werkstoffs 1.4462 in konzentrierter Natronlauge zu testen, wurden Schlaufenproben mit einer Schweißnaht im Biegebereich einer 60%igen NaOH-Lösung ausgesetzt. Die Versuchsbedingungen entsprachen den Experimenten mit Schlaufenproben ohne Schweißnaht (3.3.2.). Es wurde auch hier wieder ein Teil der Proben in regelmäßigen Abständen aus der Lösung herausgenommen und im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wurde der Massenverlust bestimmt und die Probe wieder in die Lösung eingesetzt. Die übrigen Proben wurden während der gesamten Versuchsdauer von 1000 h nicht aus der NaOH-Lösung herausgenommen. Die Versuche wurden in 60%iger NaOH bei 120, 140 und 160 °C durchgeführt.

In Abbildung 26 sind zum Vergleich die Massenverlustzeit-Kurven von Schlaufenproben mit und ohne Schweißnaht wiedergegeben und die integralen Massenverlustraten sind in Tabelle 16 aufgeführt.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß in 120 °C heißer Natronlauge der Massenverlust der geschweißten Proben geringer ist als bei den Proben ohne Schweißnaht. Dies ist aber die Ausnahme. Bei einer Versuchstemperatur von 140 und 160 °C ist die Massenverlustrate der Proben mit Schweißnaht deutlich höher als die der anderen Proben.

Aber auch mit Schweißnaht ist der Massenverlust nach 1000 h in 140 und 160 °C heißer Natronlauge gleich hoch, denn auch die geschweißten Proben passivieren sich in siedender 60%iger NaOH nach ca. 300 h.

Tabelle 16: Integrale flächenbezogene Massenverlustraten von Schlaufenproben des Werkstoffs 1.4462 in 60%iger NaOH

Probenart	Temperatur [°C]	Massenverlustrate [gm ⁻² h ⁻¹]
Schlaufe	120	0,61
Schlaufe mit Schweißnaht	120	0,47
Schlaufe *	120	0,61
Schlaufe mit *		
Schweißnaht	120	0,42
Schlaufe	140	1,68
Schlaufe mit Schweißnaht	140	2,18
Schlaufe *	140	0,69
Schlaufe mit *		
Schweißnaht	140	1,16
Schlaufe	160	1,7
Schlaufe mit Schweißnaht	160	2,18
Schlaufe *	160	0,69
Schlaufe mit *		
Schweißnaht	160	0,7

* Proben wurden während der gesamten Versuchsdauer von 1000 h nicht aus dem Medium herausgenommen.

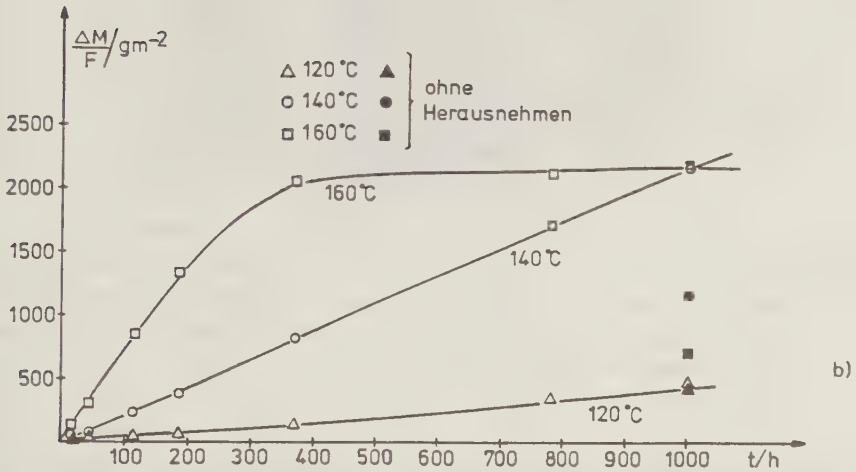
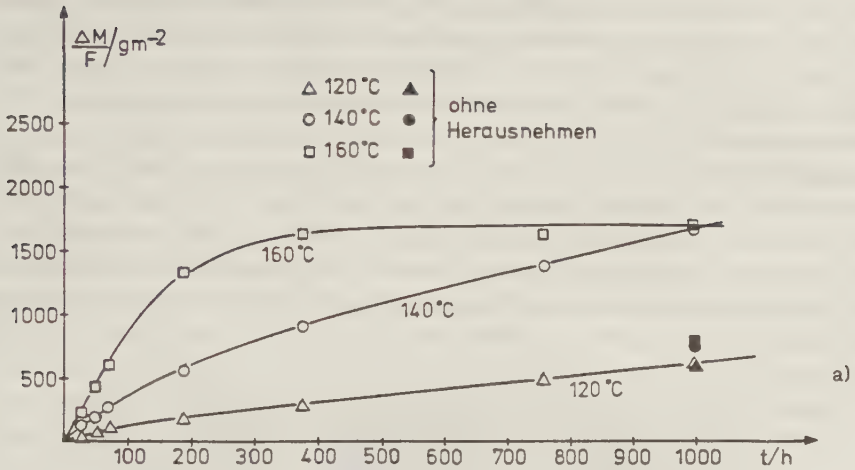


Abb. 26: Massenverlustzeit-Kurven der Korrosion von Schlaufenproben des Stahls 1.4462 in 60%iger NaOH bei 120, 140 und 160 °C
a) ohne Schweißnaht
b) mit Schweißnaht

Auch bei den geschweißten Proben ist in 140 und 160 °C heißer Lösung die Korrosionsrate der zwischendurch nicht gereinigten Proben wesentlich niedriger als die der mehrmals herausgenommenen und gereinigten Proben. Lediglich bei einer Versuchstemperatur von 120 °C ist, wie bei den Proben ohne Schweißnaht die Korrosionsrate identisch.

Abbildung 27 zeigt das typische Aussehen einer Schweißnaht des 1.4462, die heißer konzentrierter Natronlauge ausgesetzt war. Man sieht deutlich, daß der Grundwerkstoff sehr glatt und gleichmäßig wegkorrodiert ist, während das Schweißgut sehr stark zerklüftet ist. Bei passivierten Proben ist die Schweißnaht normalerweise nicht so deutlich zu erkennen, da die Probenoberfläche und meistens auch die Schweißnaht einheitlich schwarz gefärbt sind.

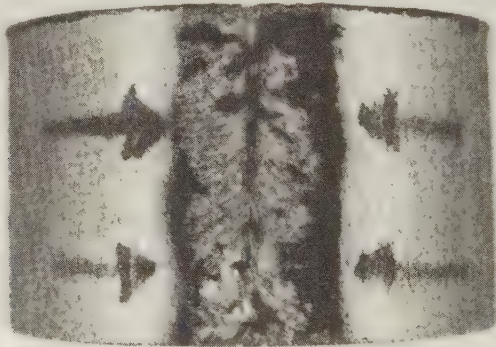


Abb. 27: Typisches Aussehen der Schweißnaht des Werkstoffs 1.4462 nach Auslagerung in konzentrierter NaOH, wenn keine Passivierung auftritt
Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 140 °C, mehrmals herausgenommen und gereinigt, Auslagerungszeit 1000 h

Zur Frage unterschiedlicher Beständigkeit von Schweißgut und Grundmaterial können für die Beanspruchung mit 60%iger NaOH bei Temperaturen von 120-160 °C folgende Feststellungen gemacht werden:

Das Schweißgut ist grundsätzlich weniger beständig als das Grundmaterial. Die Unterschiede sind zwar nicht sehr stark; es fällt jedoch auf, daß die Oberfläche des Schweißgutes allgemein deutlich stärker zerklüftet ist als das Grundmaterial.

3.3.5. Studium der Ursachen von Passivierungserscheinungen

3.3.5.1. Sättigung der Lösung mit Korrosionsprodukten

Eine denkbare Ursache für das Auftreten von Passivierungserscheinungen unter bestimmten Versuchsbedingungen wäre eine Sättigung der Natronlauge mit Korrosionsprodukten. Es wäre möglich, daß hierdurch die weitere Auflösung des Stahls gestoppt würde.

Um dies zu überprüfen, wurde ein Vergleichstest durchgeführt. Hierzu wurden 4 Schlaufenproben in einer, bereits für einen 1000 h Versuch benutzten und stark mit Korrosionsprodukten belasteten, 60%igen NaOH-Lösung bei 160 °C ausgelagert. Drei dieser Proben wurden nur einmal nach einer bestimmten Korrosionszeit aus der Lösung herausgenommen und der Massenverlust bestimmt. Die vierte Probe wurde nach jeweils gleicher Auslagerungszeit wie die Einzelproben herausgenommen, der Massenverlust bestimmt und dann wieder eingesetzt. Abbildung 28 zeigt die Ergebnisse im Vergleich zu einer Massenverlustzeit-Kurve, die in frischer Natronlauge gemessen wurde.

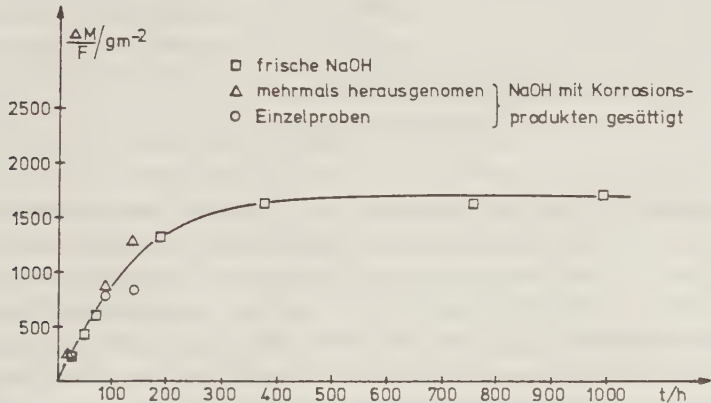


Abb. 28: Massenverluste von Schlaufenproben des Werkstoffs 1.4462 in einer mit Korrosionsprodukten gesättigten Lösung im Vergleich zu einer Massenverlustzeit-Kurve in frischer NaOH-Lösung

Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C

Wie man in der Abbildung sieht, entspricht die Anfangssteigung der Massenverlustzeit-Kurve der in frischer NaOH-Lösung. Das vorzeitige Abknicken der mit Einzelproben bestimmten Massenverlustzeit-Kurve kann durch ein früheres Einsetzen der Passivierung erklärt werden, da die Deckschichten zwischendurch nicht immer wieder entfernt wurden. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen, die bei anderen Versuchen mit Einzelproben erzielt wurden überein.

Aus den bei dem Vergleichstest erhaltenen Ergebnissen kann man folgern, daß die Passivierungserscheinungen durch eine Deckschichtbildung entstehen. Sie wird jedenfalls nicht durch eine Sättigung der Natronlauge mit Korrosionsprodukten hervorgerufen.

3.3.5.2. AAS-Analyse des Korrosionsmediums

Um die Löslichkeit der einzelnen Werkstoffkomponenten im Korrosionsmedium zu untersuchen, wurden AAS-Analysen von NaOH-Lösungen durchgeführt. Zusammen mit den bereits unter 3.2.2. beschriebenen Deckschichtuntersuchungen sollte die Analyse der Natronlauge dazu beitragen, die Passivierungserscheinungen näher zu erklären.

Bei den für diese Versuche benutzten Natronlauen handelte es sich um 60%ige Lösungen, in denen bei 160 °C je eine Probe des Werkstoffs 1.4462 für 2 bzw. 4 Tage ausgelagert wurde. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Lösung zuerst mit 500 ml dest. H₂O verdünnt, damit die Lösung beim Abkühlen nicht fest wurde. Durch Zugabe von 1250 ml konzentrierter Salzsäure wurde die Natronlauge neutralisiert und ein pH-Wert von 2 eingestellt. Während der Zugabe der HCl wurde die Lösung im Eisbad gekühlt. Nach mehreren Stunden hatten sich auch fast alle festen Korrosionsprodukte gelöst und die Lösung hatte eine grüne Farbe. Das während der Neutralisation ausgefallene Natriumchlorid wurde durch die Zugabe von destilliertem Wasser aufgelöst.

Die noch auf den Proben befindlichen festen Korrosionsprodukte wurden im Ultraschallbad abgelöst und in konzentrierter Salzsäure aufgelöst.

In Tabelle 17 sind die einzelnen Analysenwerte aufgeführt.

Die Analysenwerte zeigen, daß während der Korrosion hauptsächlich Fe aufgelöst wird, aber es können auch beträchtliche Mengen an Cr in der Lösung nachgewiesen werden. Die festen Korrosionsprodukte auf den Proben bestanden fast vollständig aus Ni, was auch mit den EDX-Analysen der Korrosionsproduktdeckschichten übereinstimmt (3.2.2.2.). Der Ni-Gehalt der Lösung war nur sehr gering. Man kann also davon ausgehen, daß Fe und Cr aus dem Werkstoff herausgelöst werden, während Ni auf der Oberfläche zurück bleibt und dort eine Passivschicht bildet.

Tabelle 17: AAS-Analyse von NaOH-Lösungen und Korrosionsprodukten auf der Probenoberfläche in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit
Werkstoff 1.4462
Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, 160 °C

Auslagerungs- zeit [Tage]	Elemente in der Lösung [mg]			Korrosionsprodukte auf der Probe [mg]		
	Fe	Ni	Cr	Fe	Ni	Cr
2	537,6	7,7	84,0	26,4	67,8	3,5
4	784,8	8,4	154,3	51,8	106,5	8,5

Da die NaOH-Lösungen auch feste Korrosionsprodukte enthielten, die bei der Zugabe von HCl aufgelöst wurden, wurde auch die überstehende Lösung eines Versuchs mit einer rotierenden Scheibe untersucht, um eine Aussage über die in gelöster Form vorliegenden Elemente machen zu können. Die Analyse ergab für 50 ml dieser Lösung einen Gehalt von 14,8 mg Fe, 0,6 mg Ni und 19,5 mg Cr. Durch diese Analyse kann also bewiesen werden, daß Cr auch in gelöster Form in der Natronlauge vorliegt und nicht nur feste Korrosionsprodukte von der Probe abgefallen sind.

Es ist schon seit langem bekannt, daß $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ in Natronlauge kolloidal gelöst wird und dann beim Altern wieder ausfällt /69/. In NaOH-Lösungen mit einer Konzentration von mehr als 60% ändert sich die Zusammensetzung des Bodenkörpers. So wird in 70%iger NaOH Na-Chromat(III) als Bodenkörper gebildet.

Fricke und Windhausen /70/ untersuchten den in einer ca. 50%igen NaOH-Lösung nach der Auflösung von $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ gebildeten, grasgrünen zähen Bodenkörper und identifizierten ihn als $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$ und noch zusätzlich festgehaltener Lauge. Sie fanden ferner heraus, daß in Alkalilösungen bis zu einer Konzentration von 10 n primäres Natriumchromit als Bodenkörper gebildet wird, während bei Konzentrationen von mehr als 10 n tertiäres Natriumchromit ausfällt. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ altert in Alkalilaugen um so schneller, je höher die OH-Ionen Konzentration ist und eine Erhöhung der Temperatur beschleunigt die Alterung ebenfalls /70/.

Scholder und Pätisch /71/ fanden, daß die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Cr_2O_3 in Laugen, je nach Konzentration, verschieden ist. Bei den höchst konzentrierten Laugen steigt die Löslichkeit ständig mit der Temperatur bis zum Siedepunkt.

Beim Vergleich der Polarisationskurven von reinem Fe, Cr und Ni in 50%iger NaOH bei 130 °C stellten Santarini und Boos /68/ fest, daß Fe sich sehr viel schneller auflöst als Ni, und Cr unter diesen Bedingungen passiv bleibt. Bei einer unter gleichen Bedingungen durchgeführten Messung mit einem rostfreien Stahl wurde das Cr sehr schnell aus dem Stahl herausgelöst.

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Fakten und der in dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnisse kann man davon ausgehen, daß Cr aus dem Werkstoff herausgelöst wird, also in der Deckschicht auf der Probenoberfläche nicht mehr vorhanden ist, aber in der Lösung wahrscheinlich als Na-Chromat wieder ausfällt. Die EDX-Analyse eines grünen Bodenkörpers, der bei fast allen Versuchen anfiel, ergab als Hauptbestandteil Cr, sehr wenig Fe und gar kein Ni.

3.4. Strömungseinfluß

Um den Einfluß laminarer Strömungen auf das Korrosionsverhalten von ferritisch-austenitischen Stählen in konzentrierten Natronlauge zu überprüfen, wurden Versuche mit rotierenden Scheiben der Stähle 1.4462 und URANUS 50 durchgeführt. Hierbei wurde die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, der NaOH-Konzentration und der Versuchstemperatur untersucht.

3.4.1. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Die PTFE-Apparaturen für Versuche mit rotierenden Scheiben bestehen aus einem zylindrischen Gefäß mit Deckel und besitzen ein Füllvolumen von ca. 1,3 l (Abb. 29). Im Deckel befindet sich in der Mitte eine Öffnung für den Rührverschluß, zusätzlich eine Öffnung für einen Thermometerstutzen, eine Gaseinleitung und ein Schliff für den Rückflußkühler. Der Rückflußkühler dient außerdem als Gasauslaß. Die Probenscheibe wird mit einer kleinen PTFE-Schraube an einem PTFE-Ansatz auf der PTFE-ummantelten Rührwelle befestigt.

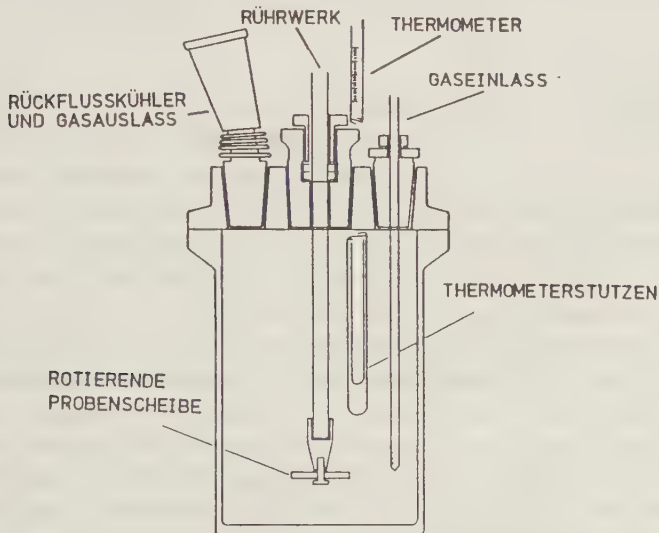


Abb. 29: Versuchsanordnung für Experimente mit rotierenden Scheiben

Als Antrieb wird ein Rührwerk mit Drehzahlanzeige verwendet. Die Thermostatisierung wird ebenfalls mittels Ölbad und Magnetheizrührer durchgeführt. Es ist möglich, die Rührwelle mit der Probe aus dem Topf herauszunehmen, ohne diesen zu öffnen. Bei der Konstruktion der Rührwelle und der Probenbefestigung wurde besonders darauf geachtet, daß die Probe nur mit PTFE in Berührung kommt und nicht mit dem metallischen Innenkern der Rührwelle. Als Innenkern wurde Nickel verwendet um, bei einer eventuellen Beschädigung der PTFE-Ummantelung, eine Kontamination der Natronlauge zu vermeiden.

Aus einem 3 mm dicken Blech des Werkstoffs 1.4462, bzw. URANUS 50, wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 30 mm herausgedreht und mittig durchbohrt. Die Scheiben wurden dann von beiden Seiten poliert ($R_t = 0,6 - 1 \mu\text{m}$). Zu Versuchsbeginn wurden die Proben mit Methanol im Ultraschallbad entfettet und ausgewogen. Die Scheiben wurden dann in die noch kalte Lösung eingesetzt und das gesamte System aufgeheizt. Während der Aufheizphase (ca. 2-3 h) und der gesamten Versuchszeit wurde die Lösung mit N_2 (5.0) gespült. Erst nach Erreichen der Versuchstemperatur wurde das Rührwerk eingeschaltet und die gewünschte Drehzahl eingestellt. Die Scheiben wurden in regelmäßigen Abständen aus der Lösung herausgenommen, mit destilliertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt, der Massenverlust bestimmt und danach wieder in die Lösung eingesetzt.

3.4.2. Ergebnisse

Die Abhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Rotationsgeschwindigkeit wurde an Proben des Werkstoffs 1.4462 geprüft. Hierzu wurden Versuche in 50%iger NaOH bei 120 °C mit 500, 750 und 1000 U/min durchgeführt. Dies entspricht Umfangsgeschwindigkeiten von 0,8; 1,2 und 1,6 ms^{-1} . Den Verlauf der dabei gemessenen Massenverlustzeit-Kurven zeigt Abbildung 30.

Anhand der Massenverlustzeit-Kurven kann man deutlich erkennen, daß die Rotationsgeschwindigkeit der Proben keinen nennenswerten Einfluß auf das Korrosionsverhalten des ferritisch-austenitischen Stahles hat. Erst nach einer Auslagerungszeit von 1000 h treten geringfügige Unterschiede in der Massenverlustrate auf (Tab. 18). Dabei liegt die Massenverlustrate bei einer Drehzahl von 750 U/min aber niedriger als bei 500 U/min. Die übrigen Versuche wurden daher fast alle mit einer Umdrehungszahl von 500 U/min durchgeführt. Die in den nachfolgend beschriebenen Versuchen eingesetzten Proben des Werkstoffs 1.4462 besaßen in der Mitte der Scheibe eine Schweißnaht, um auch die Strömungseinflüsse auf das Schweißgut zu testen.

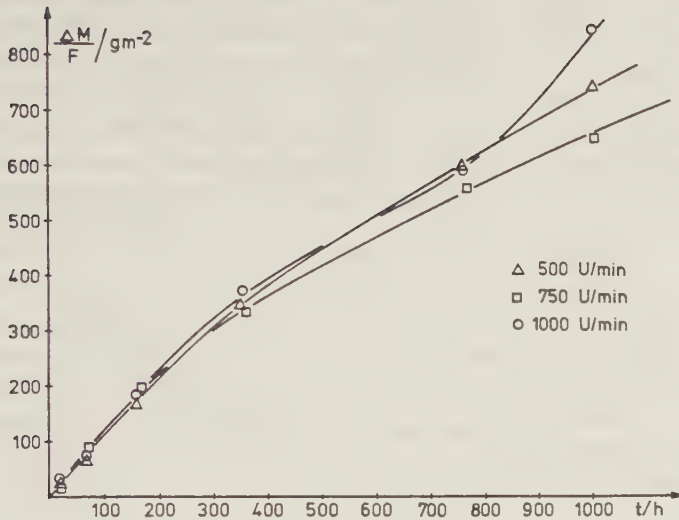


Abb. 30: Massenverlustzeit-Kurven von rotierenden Scheiben des Werkstoffs 1.4462 in 50%iger NaOH bei 120 °C

Tabelle 18: Integrale flächenbezogene Massenverlustraten von rotierenden Scheiben des Werkstoffs 1.4462 in konzentrierter Natronlauge

Probe	Temperatur [°C]	Konz. NaOH [%]	U/min	Massenverlustrate [$\text{gm}^{-2}\text{h}^{-1}$]
ohne Schweißnaht	120	50	500	0,75
	120	50	750	0,7
	120	50	1000	0,85
mit Schweißnaht	120	50	500	0,72
	140	50	500	2,5
	140	50	125	2,6
	140	50	55	2,6
	120	60	500	0,8
	140	60	500	2,42

Massenverlustmessungen in 120 und 140 °C heißer 50 und 60%iger Natronlauge, bei einer Drehzahl von 500 U/min zeigten, daß die Temperatur einen viel größeren Einfluß auf die Korrosionsrate hat als die Konzentration (Abb. 31, Tab.18). Die Massenverlustzeit-Kurven bei einer Versuchstemperatur von 120 °C verlaufen in 50 und 60%iger NaOH identisch. Auch bei 140 °C ist der Unterschied im Massenverlust für die beiden Konzentrationen nicht sehr groß und nach einer Versuchsdauer von 1000 h ist die Massenverlustrate in 50%iger NaOH sogar etwas höher als in 60%iger.

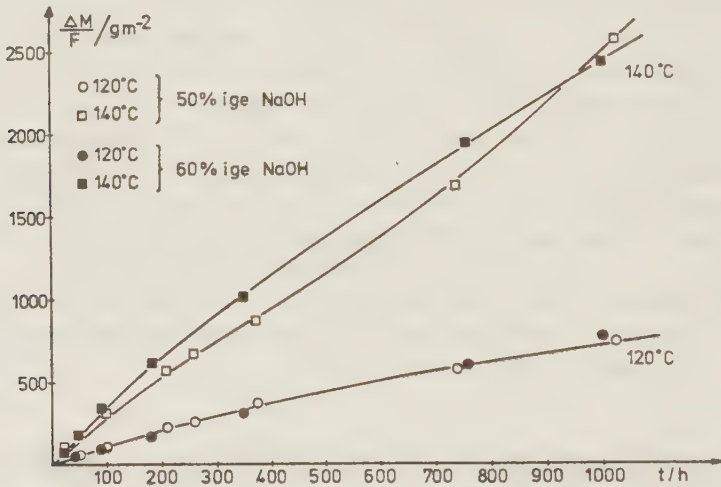


Abb. 31: Massenverlustzeit-Kurven rotierender Scheiben des Werkstoffs 1.4462 mit Schweißnaht
Drehzahl: 500 U/min

Vergleicht man die Massenverlustraten mit denen von Schlaufenproben (Tab. 19), so liegt der Wert in 50%iger NaOH bei 120 °C für rotierende Scheiben nur gering über dem für Schlaufenproben unter vergleichbaren Bedingungen. In 50%iger Natronlauge von 140 °C sind die Unterschiede wesentlich größer, da bei den rotierenden Scheiben keine Passivierung beobachtet werden kann. Die Korrosionsraten in 60%iger NaOH sind für die rotierenden Scheiben ebenfalls höher als bei den Schlaufenproben, wobei auch hier der Unterschied bei 140 °C größer ist als bei 120 °C.

Tabelle 19: Integrale Massenverlustraten von rotierenden Scheiben und Schlaufenproben des Werkstoffs 1.4462 in konzentrierter Natronlauge
Drehzahl der rotierten Scheiben: 500 U/min

Probenart	Temperatur [°C]	Konz. NaOH [%]	Massenverlustrate [gm ⁻² h ⁻¹]
rot. Scheibe	120	50	0,72
Schlaufe	120	50	0,64
rot. Scheibe	140	50	2,5
Schlaufe	140	50	0,54
rot. Scheibe	120	60	0,8
Schlaufe	120	60	0,61
rot. Scheibe	140	60	2,42
Schlaufe	140	60	1,68

Der Massenverlust von rotierenden Scheiben ist also immer höher als in ruhender NaOH, die Rotationsgeschwindigkeit hat aber keinen Einfluß auf die Korrosionsgeschwindigkeit. Außerdem kann sich der Werkstoff im strömenden Medium anscheinend nicht passivieren.

Um dieses Phänomen genauer zu untersuchen, wurden auch noch Experimente mit rotierenden Scheiben bei niedrigeren Rotationsgeschwindigkeiten durchgeführt. Es wurden Versuchsbedingungen gewählt (50%ige NaOH, 140 °C), bei denen sich die Proben in gerührten Lösungen passiviert hätten. Aber selbst bei Drehzahlen von 125 U/min oder sogar nur 55 U/min ($\hat{=}$ Umfangsgeschwindigkeiten von 0,2 und 0,08 ms⁻¹) wurden die Proben nach 1000 h noch nicht passiv. (Abb. 32, Tab. 18). Die Abtragungsraten entsprachen denen in 50 und 60 %iger NaOH bei 140 °C und 500 U/min. Es kann also kein Unterschied in der Korrosionsrate zwischen einer Umdrehungszahl von 55 U/min und 500 U/min, wohl aber zwischen 55 U/min und einer mit Magnetrührer gerührten Lösung festgestellt werden.

Nach Abschluß der 1000 h Versuche wurden die Proben unter gleichen Bedingungen (50%ige NaOH, 140 °C) zusätzlich noch 365 h (55 U/min) bzw. 500 h (125 U/min) ausgelagert, ohne zwischendurch herausgenommen zu werden. Wie man in Abbildung 32 sieht, trat auch unter diesen Bedingungen keine Passivierung auf.

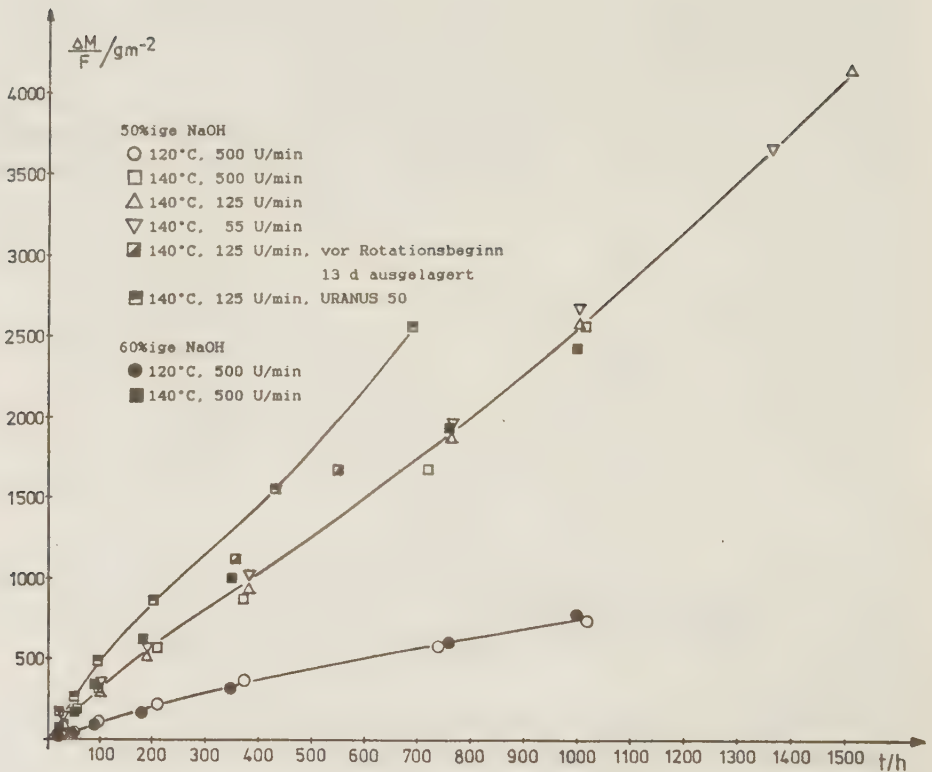


Abb. 32: Massenverlustmessungen an rotierenden Scheiben der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 in 50 und 60%iger NaOH

Zusätzlich zu den mit dem Werkstoff 1.4462 bereits beschriebenen Massenverlustmessungen an rotierenden Scheiben wurde eine Probe für 13 Tage in siedender 50%iger NaOH ausgelagert und erst dann die Rotation (125 U/min) gestartet. Während der Auslagerung von 13 Tagen in der ruhenden NaOH sollte sich auf der Probenoberfläche eine Passivschicht gebildet haben. Nach einer Korrosionszeit von insgesamt 350 und 550 h wurde der Massenverlust bestimmt. Der Vergleich mit den Korrosionsraten der anderen Meßreihen zeigt, daß die Probe noch stärker korrodiert ist als Proben, die von Anfang an rotiert wurden (Abb. 32).

Da der Werkstoff URANUS 50 etwas schneller passiviert als der Werkstoff 1.4462, sollte auch dieser unter den Bedingungen laminarer Strömung getestet werden, um festzustellen, ob hier eine Passivierung auftritt. Die Probe wurde in 140 °C heißer 50%iger NaOH mit 125 U/min rotiert. Die Massenverlustzeit-Kurve zeigt, daß auch der URANUS 50 nach 700 h in langsam strömender Natronlauge nicht passiv wird (Abb. 32) und unter den gegebenen Bedingungen sogar ein schlechteres Korrosionsverhalten zeigt als der Werkstoff 1.4462.

In Abbildung 33 sind beispielhaft rotierende Scheiben des Werkstoffs 1.4462 und URANUS 50 abgebildet. Die auf der Abbildung schwarz erscheinende Oberfläche ist aufgrund von Deckschichtbildung erhaben. Es handelt sich nicht um Lochkorrosion. Auf dem Werkstoff URANUS 50 sind die erhabenen Stellen wesentlich stärker ausgebildet als auf dem 1.4462. Dort haben sie sich nur im Bereich der Schweißnaht gebildet.

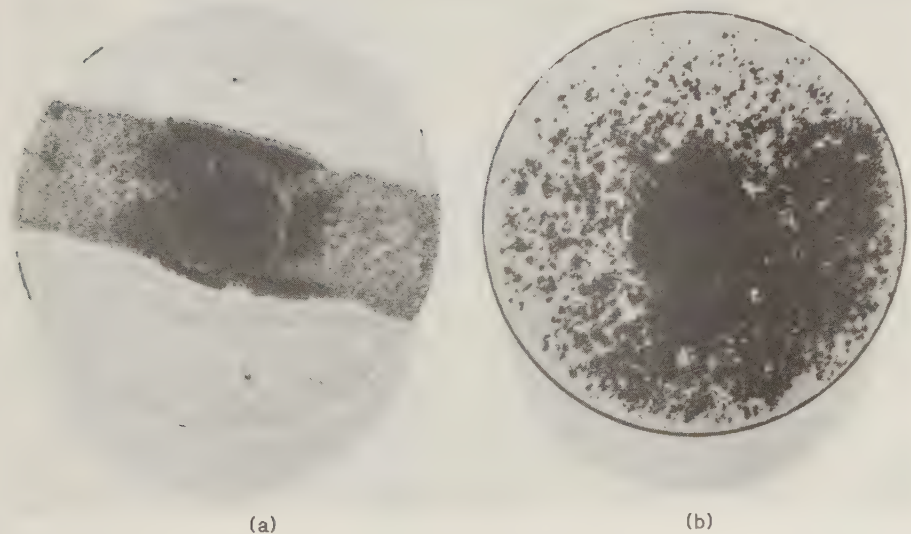


Abb. 33: Rotierende Scheiben der Werkstoffe 1.4462 (a) und URANUS 50 (b)
Der Werkstoff 1.4462 besitzt mittig eine Schweißnaht.
50%ige NaOH, 140 °C, 125 U/min

Die Massenverluste sind bei den rotierenden Scheiben, im Bereich der getesteten Umfangsgeschwindigkeiten von $0,08$ bis $1,6 \text{ ms}^{-1}$, anscheinend weder von der Rotationsgeschwindigkeit noch von der NaOH-Konzentration, sondern nur von der Temperatur abhängig.

Selbst so eine geringe Strömungsgeschwindigkeit, wie sie bei einer Drehzahl von 55 U/min auftritt, reicht aus um eine Passivierung des Werkstoffs 1.4462 in 50%iger NaOH zu verhindern. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß die Korrosionsprodukte sehr schlecht auf der Oberfläche haften und sich daher aufgrund der Strömung keine Ni-reiche Passivschicht ausbilden kann.

3.5. Elektrochemisches Verhalten

3.5.1. Entwicklung einer geeigneten Meßanordnung für elektrochemische Messungen in hochkonzentrierter NaOH bei hohen Temperaturen

Auch der elektrochemische Aspekt sollte beim Studium des Korrosionsverhaltens von ferritisch-austenitischen Stählen in konzentrierten Natronlaugen berücksichtigt werden. Dabei wurden hohe Anforderungen an die experimentelle Anordnung gestellt. In Abbildung 34 ist der Aufbau der Apparatur skizziert. Sie entspricht einer modifizierten Apparatur für rotierende Scheiben Versuche. Für potentiostatische Messungen wurde eine Dreielektrodenschaltung realisiert. Die Arbeitselektrode bestand aus dem jeweils zu untersuchenden ferritisch-austenitischen Stahl in einer PTFE-Halterung. Als Gegenelektrode diente ein Pt-Blech. Als Bezugslektrode wurde entweder eine Hg_2SO_4 - oder eine Hg/HgO -Elektrode benutzt.

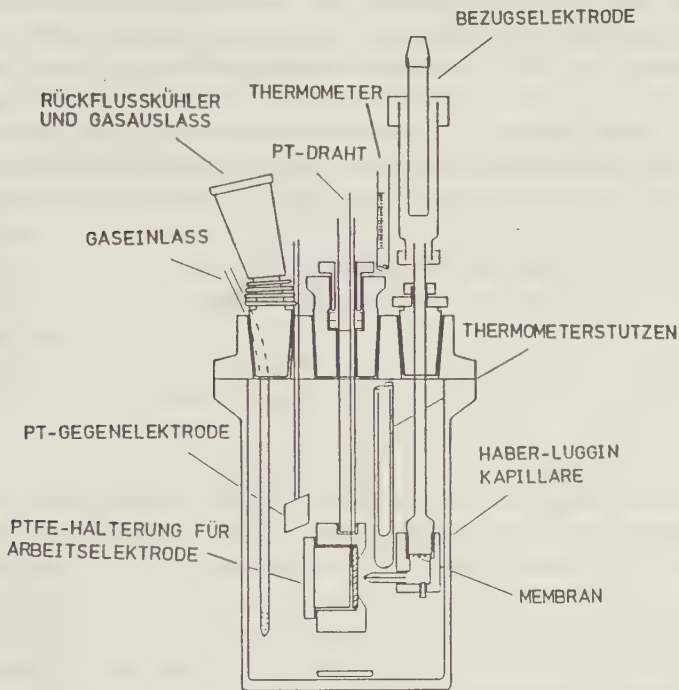
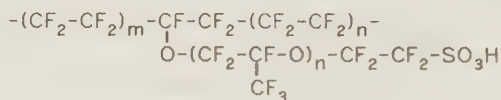


Abb. 34: Apparatur für elektrochemische Messungen in konzentrierten Natronlaugen

Die Aufnahme der Kurven erfolgte quasi-potentiostatisch. Die Regelung wurde mit einem Potentiostaten der Fa. Wenking, Typ LT 73, in Verbindung mit einem Motor-potentiometer der Fa. Halstrup, Typ MP 120E durchgeführt. Es wurde ein konstanter Potentialvorschub von $dU/dt = 120 \text{ mV/h}$ gewählt. Für die Registrierung von Strom und Spannung wurde ein Zweikanal-Kompensationsschreiber der Fa. Kipp und Zonen, Typ BD 41 verwendet.

Am schwierigsten war die Elektrolytverbindung zwischen dem Korrosionsmedium und der Bezugselektrode zu realisieren, da die Bezugselektrode aufgrund der hohen Temperatur und der Aggressivität der Natronlauge nicht direkt in das Korrosionsmedium eingetaucht werden konnte.

Eine erste brauchbare Lösung war eine aus PTFE angefertigte Haber-Luggin Kapillare. Innerhalb dieses Systems wurde die NaOH-Lösung durch eine semipermeable Membran von einer zweiten Elektrolytlösung getrennt, in die außerhalb des Versuchsgefäßes die Bezugselektrode eintauchte. Als Elektrolytlösung wurde eine gesättigte NaClO_4 -Lösung benutzt, da diese einen relativ hohen Siedepunkt (138°C) besitzt. Als Bezugselektrode diente bei dieser Anordnung eine Hg_2SO_4 -Elektrode. Für die semipermeable Membran wurde eine Folie aus Nafion (12 W 4E-1002 NAFION 127 von der Fa. DuPont, $\varnothing 12 \text{ mm}$ und Dicke $0,2 \text{ mm}$) verwendet. Diese Folie besteht aus einem perfluoriertem Polymeren mit funktionellen Gruppen und hat daher die Eigenschaften einer Ionentauschermembran, die nur für Kationen durchlässig ist.



Nafion

$m = 5-12$

Die Handhabung dieser Haber-Luggin Kapillare erwies sich als relativ umständlich. Es war schwierig die beiden Teile blasenfrei zu füllen. Besonders im unteren Teil blieb leicht eine Luftblase an der Membran sitzen, die dann bei der Messung störte.

Ein weiterer Nachteil war, daß bei den Siedetemperaturen der 50 und 60%igen Natronlauge die Elektrolytlösung ebenfalls siedete, wobei dann die Gasblasen eine Potentialregelung unmöglich machten.

Um aber auch bei so hohen Temperaturen noch Stromdichte-Potential Messungen durchführen zu können, wurde ein selbst gefertigter "Stromschlüssel" entwickelt, der den Kontakt zur Bezugs elektrode herstellte. Der Stromschlüssel bestand aus PTFE-Schrumpfschlauch, der mit porösen Teflonscheiben ($\varnothing$ ca. 10 mm, Porengröße 30 bis 50 μm , Fa. Berghof, Eningen) gefüllt und danach um die Scheiben zusammengeschrumpft wurde. Das poröse Teflon wurde dann im Autoklaven mit ca. 55%iger NaOH-Lösung getränkt. Der Tränkungs Vorgang erfolgte in der Weise, daß der Autoklav auf 160 °C aufgeheizt und mit 50 bar N_2 beaufschlagt wurde. Danach wurde der Druck wieder abgelassen und der Autoklav abgekühlt. Der Vorgang des Aufheizens und Abkühlens wurde dreimal wiederholt. Die Verbindung zwischen dem Stromschlüssel und der Bezugs elektrode (es wurde eine mit NaOH gefüllte Hg/HgO-Elektrode benutzt) erfolgte durch eine 50%ige NaOH-Lösung. Ein Test zeigte, daß diese Elektrolytbrücke auch für Messungen in siedenden 50 und 60%igen NaOH-Lösungen geeignet ist.

Zur Überprüfung der Richtigkeit, der mit Hilfe des Stromschlüssels gemessenen Stromdichte-Potential Kurven, wurden zwei Messungen unter gleichen Bedingungen einmal mit und einmal ohne Elektrolytbrücke durchgeführt. Für die Messungen wurde eine 50%ige NaOH-Lösung bei einer Versuchstemperatur von 65 °C verwendet, da die hierbei benutzte HgO-Bezugs elektrode nur bis 70 °C eingesetzt werden konnte. Bei der Messung ohne Elektrolytbrücke wurde die Bezugs elektrode direkt in die NaOH-Lösung eingetaucht.

Wie Abbildung 35 zeigt, stimmen die Kurven sehr gut überein. Nur im Potentialbereich von -650 bis -500 mV_{H} kommt es zu einer größeren Abweichung in der Stromdichte. Aufgrund der guten Übereinstimmung der beiden Kurven kann man davon ausgehen, daß an der Teflon-Elektrolytbrücke kein nennenswerter Potentialabfall auftritt. Die Meßwerte wurden daher ohne Korrektur übernommen.

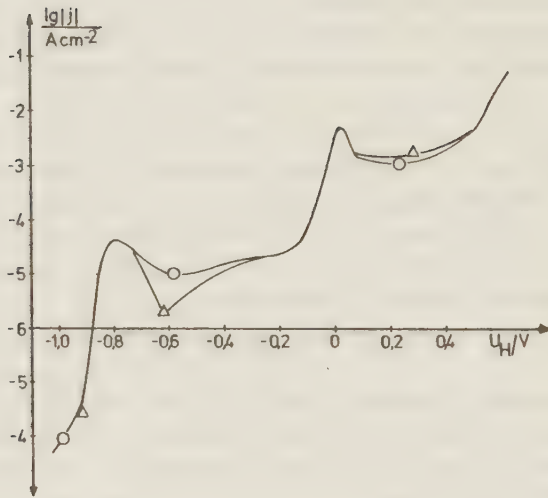


Abb. 35: Stromdichte-Potential Kurven des Werkstoffs 1.4462 in 50%iger NaOH, 65 °C, Potentialvorschub: 1200 mV/h

○ Teflon-Elektrolytbrücke

△ Bezugselektrode direkt in NaOH-Lösung eingetaucht

Vergleicht man eine Stromdichte-Potential Kurve des 1.4462 in 50%iger NaOH bei 120 °C, die mittels Stromschlüssel aufgenommen wurde, mit einer Kurve, die unter gleichen Bedingungen mit der Teflon Haber-Luggin Kapillare gemessen wurde, so ist der Stromverlauf weitgehend identisch (Abb. 36). Bei der Benutzung der Elektrolytbrücke ergibt sich allerdings eine Potentialverschiebung um ~ 300 mV zu anodischen Werten. Dies läßt darauf schließen, daß bei dem System der aus Teflon gefertigten Haber-Luggin Kapillare ein zu hoher Spannungsabfall auftritt, der wahrscheinlich auf im System befindliche kleine Gasblasen zurückzuführen ist.

Bei der Verwendung des Stromschlüssels kann das Potential nicht mehr unmittelbar vor der Probenoberfläche gemessen werden, der dadurch entstehende Fehler kann aber vernachlässigt werden, da die konzentrierten Natronlaugen eine hohe Leitfähigkeit besitzen und daher in der Lösung überall das gleiche Potential herrschen müßte.

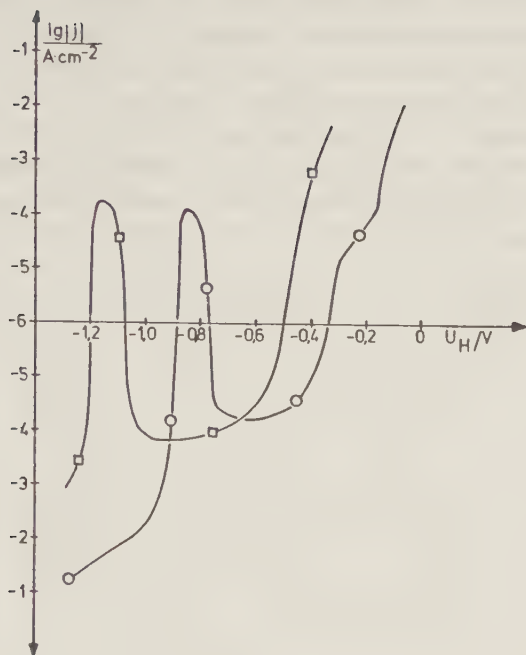


Abb. 36: Stromdichte-Potential Kurven des Werkstoffs 1.4462 in 50%iger NaOH, 120 °C, 120 mV/h

- Teflon Haber-Luggin Kapillare (Nafionmembran/ NaClO_4 als Elektrolyt)
- Teflon-Elektrolytbrücke

Ein weiteres Problem bei den elektrochemischen Messungen war ein zunächst nicht erklärbarer Grenzstrom im Potentialbereich von -1200 bis -600 mV_H. Um festzustellen ob der Grenzstrom durch, an der Gegenelektrode gebildeten Sauerstoff verursacht würde, wurde die Apparatur so umgebaut, daß Anoden- und Kathodenraum getrennt mit N₂ (5.0) gespült werden konnten. Das hierfür benutzte Diaphragma bestand aus reinem PTFE (Fadenstärke 0,08 mm, Maschenweite 0,07 mm von der Fa. IBG Monforts und Reiners, Mönchengladbach). Durch die Trennung der beiden Elektrodenräume sollte dann kein, oder nur noch ein sehr geringer, Grenzstrom mehr auftreten. Wie Abbildung 37 zeigt brachte auch die getrennte Begasung der Elektrodenräume keine Veränderung, der Grenzstrom trat nach wie vor auf.

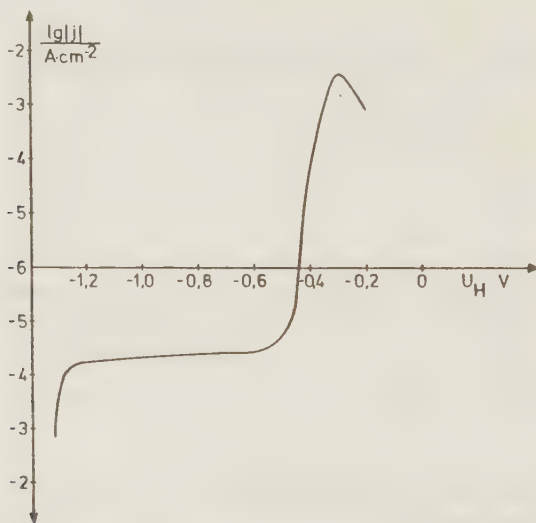


Abb. 37: Stromdichte-Potential Kurve des Werkstoffs 1.4462 in 50%iger NaOH bei 80 °C , Potentialvorschub 120 mV/h
Elektrodenräume durch PTFE-Diaphragma getrennt

Eine weitere Erklärung des beobachteten Grenzstroms wäre die Bildung von $HFeO_2^-$. Thermodynamisch ist die Bildung von $HFeO_2^-$ bei hohen pH-Werten nach folgender Reaktion möglich /72-74/:



Das Pourbaix-Diagramm gibt für die HFeO_2^- -Bildung einen Potentialbereich von -1100 bis -820 mV_H bei 25°C an. Da bei 24-stündigen Potentialhalteversuchen in diesem Bereich kein Massenverlust festgestellt werden konnte, ist aber auch die Vermutung der Ferrat-Bildung wenig wahrscheinlich. Um diese Möglichkeit aber definitiv ausschließen zu können, wurde noch ein Versuch durchgeführt, bei dem das Potential bei -800 mV_H für 1 Woche konstant gehalten wurde. Es konnte zwar wieder kein Massenverlust festgestellt werden, aber auf der Pt-Gegenelektrode hatte sich ein schwarzer Belag abgeschieden.

Durch eine energiedispersive Röntgenanalyse konnten im Belag neben Na hauptsächlich Ni, etwas Fe und sehr geringe Anteile an K identifiziert werden (Abb. 38).

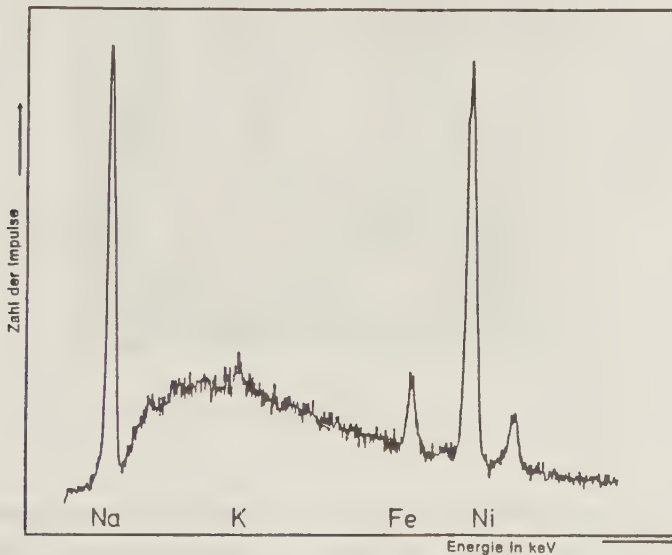


Abb. 38: Energiedispersive Röntgenanalyse des Belages auf der Pt-Gegenelektrode, gebildet bei potentiostatischer Polarisierung des Werkstoffs 1.4462 bei -800 mV_H in 50%iger NaOH

Da die NaOH-Lösung während der Messung außer mit der Probe mit keinem anderen Metall in Kontakt kam und die Probe keinen Massenverlust hatte, mußten die auf der Gegenelektrode abgeschiedenen Metalle aus der Lösung stammen.

Für den Versuch wurde NaOH der Reinheit p.a. der Firma Reininghaus Chemie, Essen, verwendet. Für die Verunreinigungen mit Ni wurden 0,0005 Gew.% angegeben. Für 500 ml einer 50%igen NaOH-Lösung ergibt sich dann eine Verunreinigung von 1,25 mg Ni.

Um zu überprüfen, ob der Grenzstrom durch die Verunreinigungen in der NaOH verursacht wird, wurde eine Stromdichte-Potential Messung bei 80 °C mit elektrolytisch gereinigter NaOH durchgeführt (Abb. 39). Zur Reinigung wurde die 50%ige NaOH für mehrere Tage bei 80 °C und Polarisation einer Probe des Stahls 1.4462 bei -800 mV_H elektrolysiert, bis der fließende Strom <0,02 mA war.

Wie Abbildung 40 zeigt, trat bei der Messung in elektrolytisch gereinigter NaOH kein Grenzstrom mehr auf. Zur Verwendung bei elektrochemischen Messungen mußte die NaOH-Lösung also immer zuvor elektrolytisch gereinigt werden.

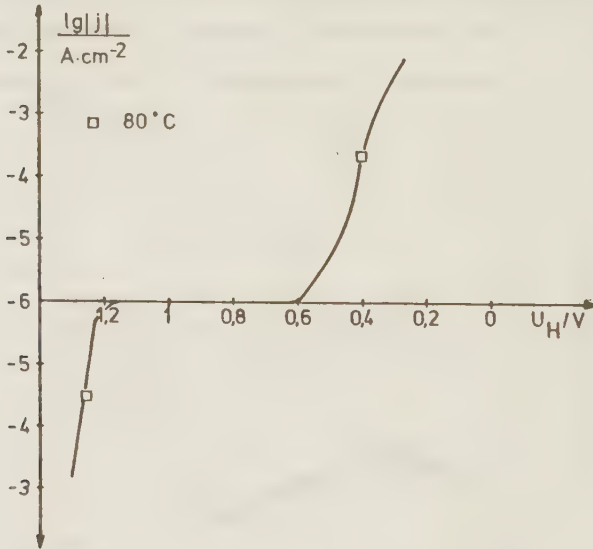


Abb. 39: Stromdichte-Potential Messung des Werkstoffs 1.4462 in elektrolytisch gereinigter 50%iger NaOH bei 80 °C, Potentialvorschub 120 mV/h

Wird bei der Reinigung der Natronlauge eine Teflon Elektrolytbrücke verwendet, so muß ein anodischeres Potential (z.B. -600 mV_H) eingestellt werden, da sonst kein Ni abgeschieden wird. Dies entspricht der Tatsache, daß in der Teflon Haber-Luggin Kapillare ein sehr viel höherer Spannungsabfall auftritt als in dem Stromschlüssel aus porösem Teflon.

Abbildung 40 zeigt den Versuchsaufbau, wie er für die nachfolgenden elektrochemischen Messungen verwendet wurde.

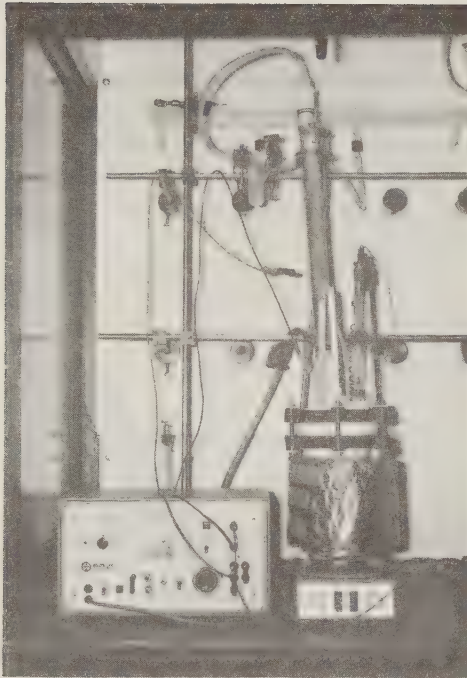


Abb. 40 : Versuchsaapparatur für elektrochemische Messungen

3.5.2. Temperatur und Konzentrationseinfluß in 50 und 60%iger NaOH

Die durchgeführten elektrochemischen Messungen sollten dazu dienen, das Korrosionsverhalten der ferritisch-austenitischen Stähle in heißen konzentrierten Natronlauge besser zu verstehen. Nachdem die zuvor beschriebenen, recht schwerwiegenden meßtechnischen Probleme gelöst waren, gelang es auch, in siedenden 50 und 60%igen NaOH-Lösungen Stromdichte-Potential Kurven aufzunehmen.

Abbildung 41 zeigt die in 50%iger Natronlauge bei verschiedenen Temperaturen mit dem Werkstoff 1.4462 aufgenommenen Stromdichte-Potential Kurven. Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Ruhepotential zu negativeren Werten.

Bei 135 °C zeigt der Verlauf der Summenstrom Kurven drei Schnittpunkte mit der x-Achse, das heißt die Teilstromdichte-Potential Kurven schneiden sich ebenfalls in drei Punkten.

Der mögliche Verlauf der Teilstromdichte-Potential Kurven ist in Abbildung 42 dargestellt. Die anodische Reaktion entspricht der Auflösung des Stahls, während als kathodische Reaktion die Zersetzung von Wasser unter Bildung von H_2 abläuft. Da die Reaktionen temperaturabhängig sind, ist es durchaus denkbar, daß der Verlauf der kathodischen Teilstromdichte-Potential Kurve von der Temperatur abhängig ist.

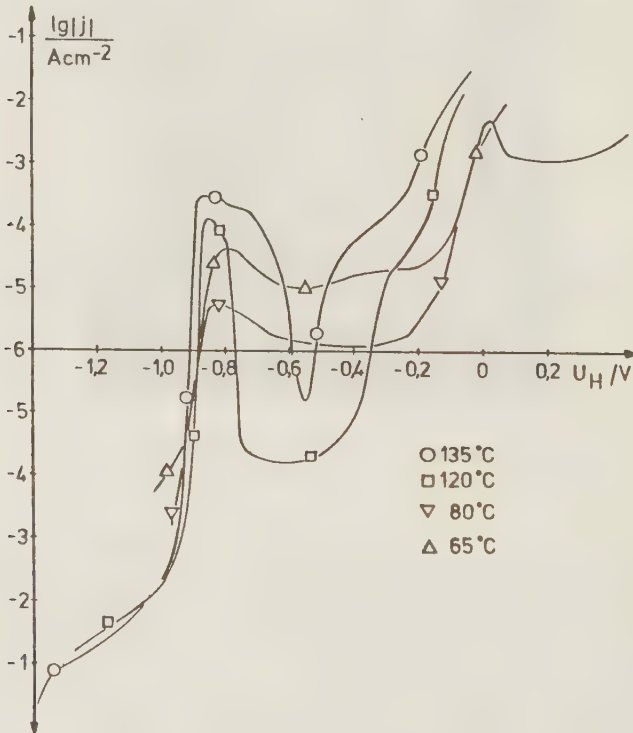


Abb. 41: Stromdichte-Potential Kurven des Werkstoffs 1.4462 in 50%iger NaOH bei unterschiedlichen Temperaturen

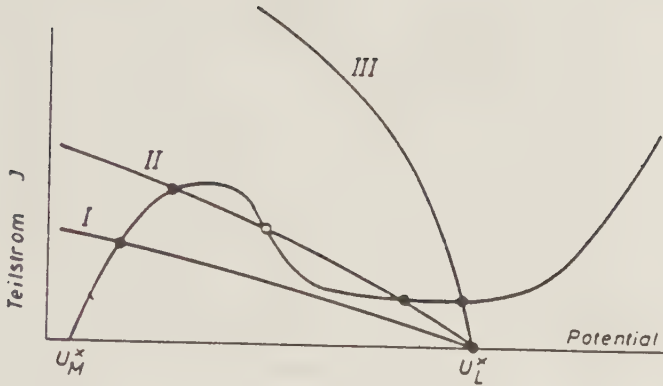


Abb. 42: Schematischer Verlauf von Teilstromdichte-Potential Kurven bei passivierbaren Stählen /78/

Bei den in 60%iger NaOH mit demselben Werkstoff aufgenommenen Stromdichte-Potential Kurven (Abb. 43), sind die Ruhepotentiale noch stärker zu kathodischen Werten verschoben. Dies liegt einerseits an der erhöhten Temperatur, andererseits aber auch an der Konzentrationserhöhung. Die Passivierungsstromdichten sind in 60%iger NaOH ebenfalls höher als in 50%iger. Aber auch die Temperaturerhöhung von 155 auf 162 °C bewirkt in der 60%igen Lösung eine Erhöhung der Passivierungsstromdichte.

In einigen Veröffentlichungen findet man Stromdichte-Potential Kurven von Fe, Cr und Ni /37/, von austenitischen Stählen /36, 64/, Ferriten /4, 55/ und ferritisch-austenitischen Stählen /4/ in konzentrierten Natronlaugen.

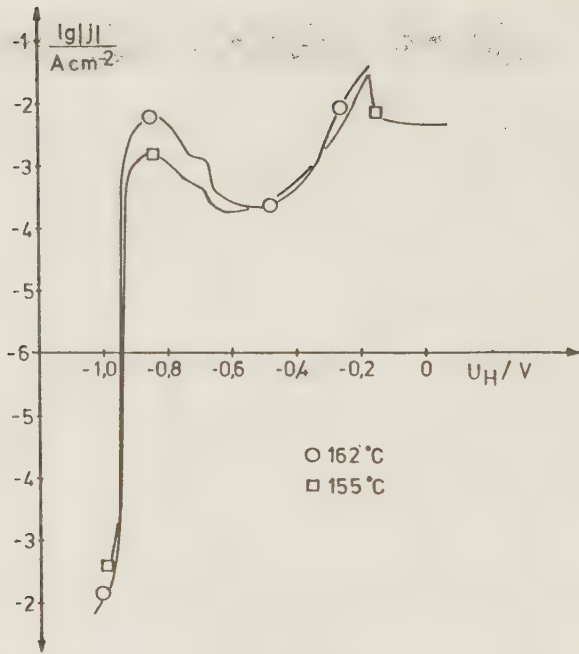


Abb. 43: Stromdichte-Potential Kurven des Werkstoffs 1.4462 in 60%iger NaOH bei unterschiedlichen Temperaturen

Vergleicht man die Kurven von Austenit und Ferrit mit einander (Abb. 44), so stellt man fest, daß der Aktivitätspeak bei ca. -750 mV_H beim Austenit, aber beim Ni-freien ferritischen Stahl nicht auftritt. Bei Potentialen von mehr als -300 mV_H treten nur noch geringfügige Unterschiede auf. Yasuda et al. /36, 64/ erklären den ersten Aktivitätspeak (I) der Stromdichte-Potential Kurve für den austenitischen Stahl mit der aktiven Auflösung von Fe, Cr und Ni, während der 2. Peak (II) einer Auflösung von Cr aus dem Passivfilm entspricht.

Betrachtet man die Stromdichte-Potential Kurven der Elemente Fe, Cr und Ni (Abb. 45), so findet man in einem Potentialbereich von -800 bis -600 mV_H die Aktivitätspeaks für die Cr und Ni-Auflösung. Die Passivierungsstromdichte des Ni ist dabei um ein mehrfaches höher als die des Cr. Die Stromdichte des Fe ist im gesamten untersuchten Potentialbereich höher als die der anderen Elemente und bleibt nahezu konstant.

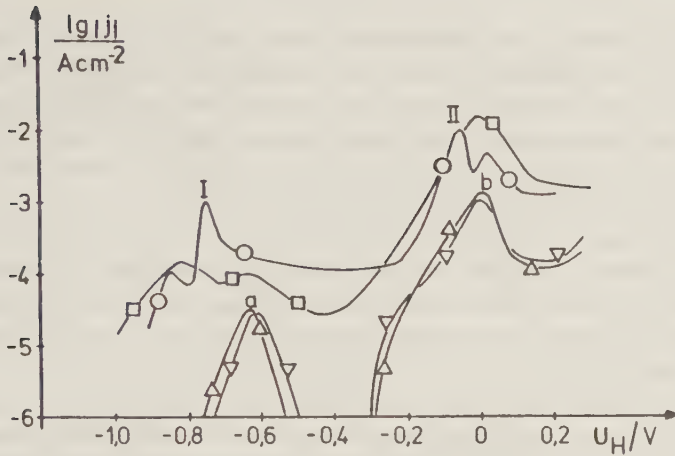


Abb. 44: Stromdichte-Potential Kurven von unterschiedlichen Stählen in konzentrierten Natronlauge

- Austenit, Type 304, siedende 40%ige NaOH, Potentialvorschub 250 mV/min, /36, 64/
- Ferrit, Shomac 30-2, siedende 40%ige NaOH, Potentialvorschub 125 mV/min, /55/
- △ Ferrit, 25 Cr, siedende 30%ige NaOH, /4/
- ▽ Ferrit-Austenit, 25Cr-4,5Ni, siedende 30%ige NaOH, /4/

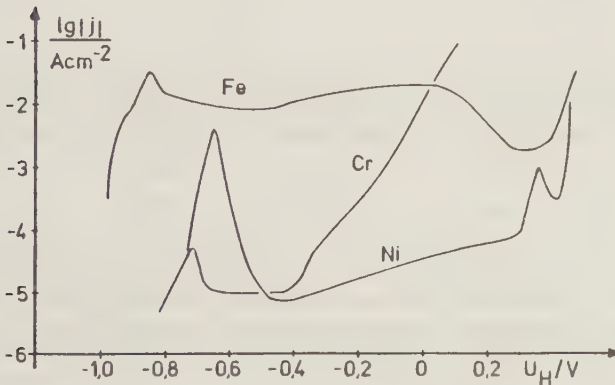


Abb. 45: Stromdichte-Potential Kurven von Fe, Cr und Ni in 50%iger NaOH bei 140 °C
Potentialvorschub 25 mV/min, /37/

Der Aktivitätspeak (I) des austenitischen Stahls setzt sich also aus der Auflösung von Fe, Cr und Ni zusammen. Beim Ferrit verläuft die Stromdichte-Potential Kurve in diesem Bereich wesentlich flacher, was auf den fehlenden Ni-Anteil zurückzuführen ist. Der Aktivitätspeak (II) entspricht hauptsächlich einer transpassiven Auflösung von Cr, sowohl beim austenitischen als auch beim ferritischen Stahl.

Kowaka und Kudo /4/ haben ferritische und ferritisch-austenitische Stähle untersucht. Sie erklären die beiden Aktivitätspeaks a und b (Abb. 44) mit einer Auflösung von Fe bzw. Cr. Peak a kennzeichnet die Bildung von 2-wertigem Fe (FeO_2^{2-}), während Peak b von der transpassiven Auflösung von Fe und Cr herrührt (Bildung von FeO_4^{2-} und CrO_4^{2-}).

Abbildung 44 zeigt den Verlauf der Potential Kurven des Ferrits und des Ferrit-Austenits, die von Kowaka und Kudo /4/ gemessen wurden. Beide Kurven besitzen einen fast identischen Verlauf. Verglichen mit dem Ferrit Shomac 30-2 (30 Cr; 1,8 Mo; 0,2 Ni) /55/ liegen die Stromdichten niedriger. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Messungen von Kowaka und Kudo /4/ in 30%iger NaOH durchgeführt wurden. Außerdem ist auch bei diesen beiden Stählen im Passivbereich die kathodische Teilstromdichte größer als die anodische, was bedeutet, daß die Teilstromdichte-Potential Kurven sich in 3 Punkten schneiden.

Die Beispiele zeigen, daß das elektrochemische Verhalten der einzelnen Stähle noch nicht vollständig geklärt ist. Auch wird am Beispiel der beiden ferritischen Stähle deutlich, wie unterschiedlich die Meßergebnisse selbst bei ähnlichen Bedingungen ausfallen können und wie schwierig es ist, diese zu vergleichen und Schlußfolgerungen daraus zu ziehen.

Vergleicht man die in dieser Arbeit gemessenen Stromdichte-Potential Kurven (Abb. 41, 43) mit denen für Fe, Cr und Ni (Abb. 45), kann man davon ausgehen, daß der erste Aktivitätspeak durch die Auflösung von Fe, Cr und Ni entsteht, während beim zweiten Aktivitätspeak hauptsächlich eine transpassive Cr-Auflösung stattfindet.

Zusätzlich zu den potentiodynamisch gemessenen Stromdichte-Potential Kurven wurden in siedender 60%iger NaOH auch noch stationäre Stromdichten bestimmt (Abb. 46). Die stationären Stromdichten sind erwartungsgemäß niedriger als die dynamisch gemessenen, stimmen aber gut mit dem Verlauf der Kurve überein.

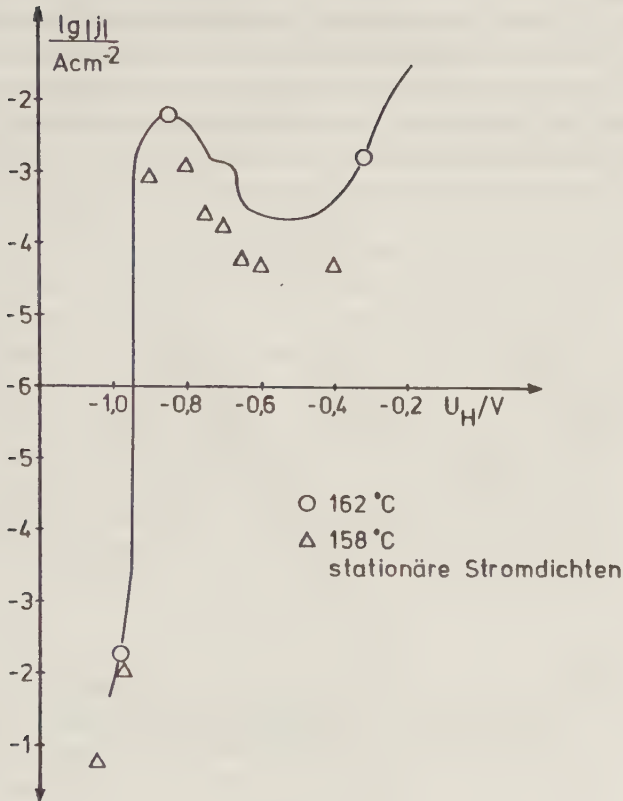


Abb. 46: Vergleich von stationären Stromdichten mit einer potentiodynamisch gemessenen Stromdichte-Potential Kurve des Werkstoffs 1.4462 in 60%iger NaOH

Ergänzend zu den Stromdichte-Potential Kurven des Werkstoffs 1.4462 wurden auch noch Potentialmessungen mit den Stählen URANUS 50, Sandvik SAF 2304 und Ferralium 255 in siedender 60%iger NaOH durchgeführt (Abb. 47).

Die Stromdichte-Potential Kurve des URANUS 50 stimmt sehr gut mit der des Stahls 1.4462 überein (Abb. 47). Dies war aufgrund des sehr ähnlichen Korrosionsverhaltens auch zu erwarten.

Der Stahl Sandvik SAF 2304 verhält sich im Aktivbereich ähnlich wie der 1.4462 und der URANUS 50 (Abb. 47). Die Ruhepotentiale sind vergleichbar, während die Passivierungsstromdichte beim Sandvik niedriger ist als beim 1.4462 und URANUS 50. Anders als bei diesen beiden Stählen ist aber beim Sandvik bei den entsprechenden Versuchsbedingungen im Passivbereich die kathodische Teilstromdichte wesentlich größer als die anodische. Bei Potentialen von mehr als -400 mV_H stimmen die Kurven dann wieder recht gut überein.

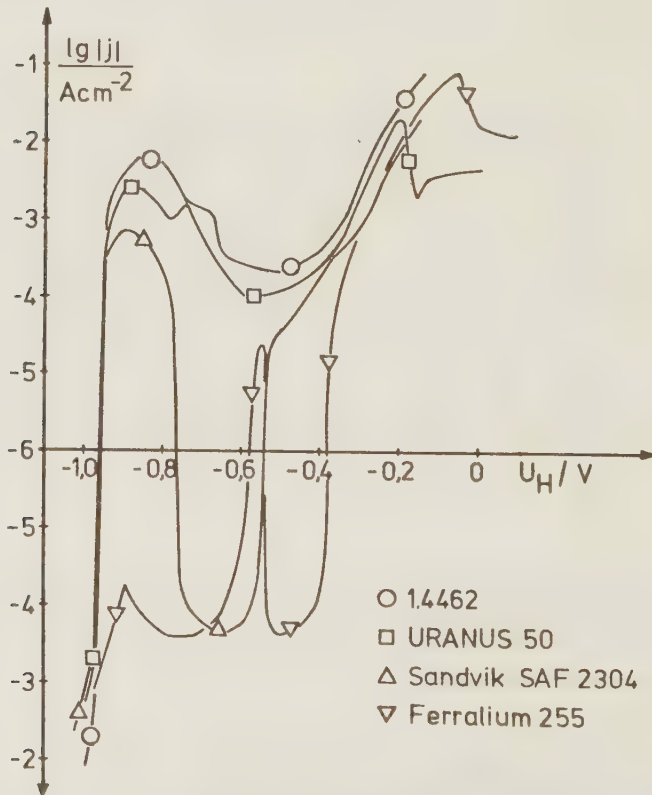


Abb. 47: Stromdichte-Potential Kurven von ferritisch-austenitischen Stählen in 60%iger NaOH bei 160 °C

Mit Ausnahme eines kleinen Aktivitätspeaks ist beim Ferralium 255 bis zu Potentialen von ca. -400 mV_H die kathodische Teilstromdichte höher als die anodische (Abb.47). Erst im transpassiven Bereich stimmt die Stromdichte-Potential Kurve dann mit denen der anderen Stähle überein.

Nach einem Potentialhalteversuch mit Ferralium 255 bei -300 mV_H konnte in der Lösung 6-wertiges Cr nachgewiesen werden. Dies zeigt, daß Cr bei diesem Werkstoff und unter den gegebenen Bedingungen transpassiv in Lösung geht.

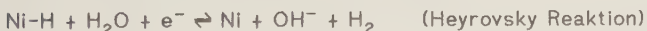
Die beiden Stähle URANUS 50 und 1.4462, die sich in ihrem Korrosionsverhalten sehr ähnlich sind und als einzige unter diesen Bedingungen passiv werden, stimmen auch in ihrem elektrochemischen Verhalten sehr gut überein.

Bei den beiden anderen Stählen treten die meisten Unterschiede in dem Potentialbereich auf, in dem beim 1.4462 und beim URANUS 50 der Passivbereich liegt. Wie schon in Abbildung 42 gezeigt, kann die kathodische Teilstromdichte-Potential Kurve flacher oder steiler verlaufen, was dann unterschiedlich viele Schnittpunkte mit der anodischen Teilstromdichte-Potential Kurve zur Folge haben kann. Dies bedingt auch ein unterschiedliches Aussehen der Summenstromkurven. Der Verlauf der kathodischen Teilstromdichte-Potential Kurve wird bei diesen Messungen dadurch bestimmt, wie stark die Wasserstoffabscheidung an der Probenoberfläche gehemmt ist. Dies kann aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung der Deckschichten sehr verschieden sein.

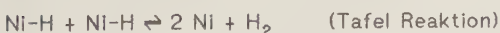
Für die an Ni-Elektroden in alkalischen Lösungen auftretende H-Überspannung wird der folgende Reaktionsschritt angenommen /75/:



Dieser Reaktion folgt dann die weniger stark gehemmte Wasserstoffdesorption:



Für den größten Teil der Oberfläche ist die Volmer Reaktion geschwindigkeitsbestimmend, auf einem kleinen Teil der Probenoberfläche kann die Wasserstoffentwicklung aber durch die Rekombination nach folgender Gleichung bestimmt werden:



Außerdem wurde festgestellt, daß die Behandlung der Elektrode vor dem Versuch ebenfalls Einfluß auf die Wasserstoffentwicklung hat.

Für die Wasserstoffentwicklung an einer Elektrode aus austenitischem Stahl in einer NaOH-Lösung wurde folgender Mechanismus aufgestellt /76/:



Bei den Stählen 1.4462 und URANUS 50 wird die Passivierung durch die Bildung einer Ni-reichen Deckschicht bewirkt, während dies bei den andren Stählen nicht der Fall ist. Dies kann ein Grund für die unterschiedlichen Stromdichte-Potential Kurven sein, da an Ni die Wasserstoffabscheidung stärker gehemmt ist als an Fe und Cr, was bedeutet, daß die kathodische Teilstromdichte-Potential Kurve flacher verläuft.

Von der Schweiße des Werkstoffs 1.4462 wurde ebenfalls eine Stromdichte-Potential Kurve in siedender 60%iger NaOH aufgenommen um eventuelle Unterschiede zwischen Grundwerkstoff und Schweiße festzustellen (Abb. 48). Die Passivierungsstromdichte der Schweiße ist etwas niedriger als beim Grundwerkstoff und die Schweiße neigt etwas mehr zur Passivierung. Die Form der Kurven ist aber identisch.

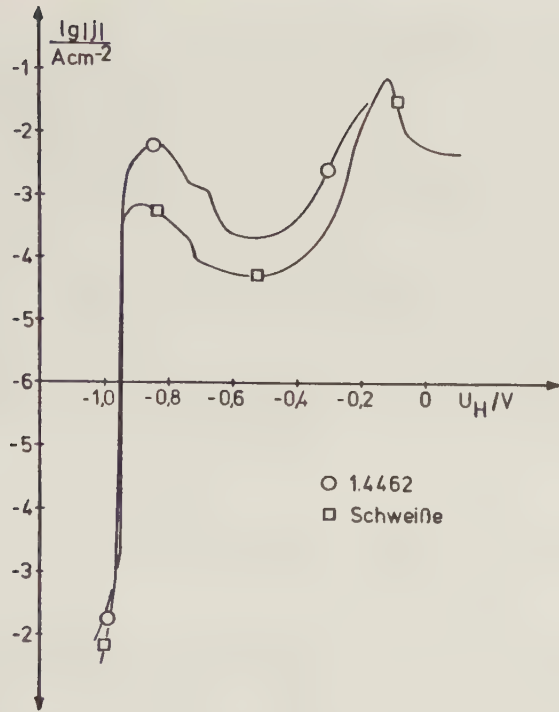


Abb. 48: Stromdichte-Potential Kurve der Schweiße und des Werkstoffs 1.4462 in 60%iger NaOH bei 160 °C

3.6. Zur Frage rißbildender Korrosion

Die Möglichkeit von Spannungsrißkorrosion (SpRK) an ferritisch-austenitischen Stählen in konzentrierten Natronlaugen wurde auf zwei verschiedene Arten getestet. Dabei wurden verschiedene Probenarten und Beanspruchungsformen benutzt. Ein Teil der Experimente beschäftigte sich mit der klassischen, das heißt spannungsinduzierten SpRK. Hierbei wurde durch Verformung der Proben eine konstante Dehnung erzeugt. Die nichtklassische, das heißt dehnungsinduzierte SpRK wurde mittels Zugproben, die mit einer konstanten Dehngeschwindigkeit bis zum Bruch gezogen wurden, untersucht. Diese Methode wird Constant Extension Rate Tensile Test oder auch kurz CERT-Methode genannt. Zusätzlich zum Einfluß der üblichen Versuchsparameter, wie Temperatur und Konzentration der NaOH-Lösung, kann auch der Einfluß unterschiedlicher Dehnraten getestet werden.

3.6.1. Experimente unter konstanter Verformung

Für die unter konstanter Verformung durchgeführten Versuche wurden Schlaufenproben eingesetzt. Diese dienen auch gleichzeitig zur Bestimmung eines Teils der gemessenen Massenverlusten. Abbildung 49 zeigt die Abmessungen der verwendeten Schlaufenproben, die wie schon vorher erwähnt im Werkstofflabor der Bayer AG, Leverkusen, hergestellt wurden.

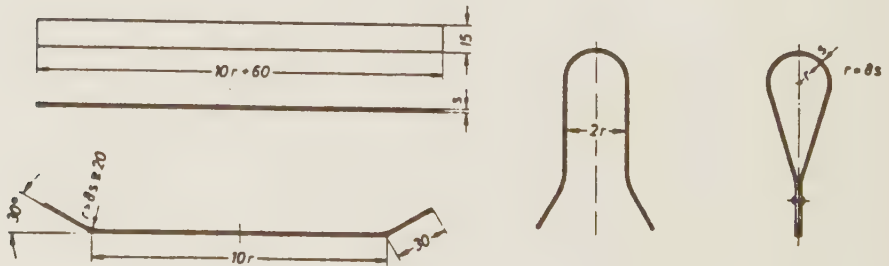


Abb. 49: Herstellung von Schlaufenproben nach der – nicht mehr gültigen – DIN 50 908

Durch die Verformung des Stahls tritt in der Innenseite im Bereich der Biegung eine Druckspannung auf, während an der Außenseite der Biegung eine Zugspannung induziert wird. Treten nun im Bereich der Biegung, bevorzugt auf der Außenseite, inter- oder transkristalline Risse auf, so ist der Werkstoff unter den entsprechenden Bedingungen anfällig gegen Spannungsrißkorrosion.

Die Versuchsdurchführung entsprach den schon unter 3.2.1.1. und 3.3.1. beschriebenen Versuchsbedingungen für Massenverlustmessungen.

Proben des Werkstoffs 1.4462 wurden in siedender 70, 60, 50, 30 und 20%iger NaOH, in 50%iger zusätzlich bei 80, 100, 120 und in 60%iger zusätzlich bei 120 und 140 °C getestet. Der überwiegende Teil der untersuchten Proben besaß eine Schweißnaht im Biegebereich.

Nach Beendigung der Auslagerungsversuche nach 32 bzw. 42 Tagen konnte bei keiner der eingesetzten Proben SpRK festgestellt werden.

Experimente mit Schlaufenproben wurden außerdem noch mit dem Stahl Sandvik SAF 2304 in siedender 60 und 70%iger Natronlauge durchgeführt.

Auch bei diesem Werkstoff traten während einer Auslagerungszeit von 42 Tagen keine Risse auf. Die Veränderung der Probenoberfläche mit der Auslagerungszeit konnte aber hierbei besonders gut beobachtet werden (Abb. 50–53).

Nach einer Auslagerungszeit von 2 Tagen sieht die im Ultraschallbad gereinigte Probe glatt und metallisch glänzend aus, während nach 8 Tagen erste festhaftende Korrosionsprodukte auf der Oberfläche zurückbleiben. Diese haben sich nach 16 Tagen fast über die ganze Oberfläche ausgebreitet, nur der Biegebereich ist noch metallisch glänzend. Auf der Innenseite der Schlaufen findet man diese Deckschicht aber nicht. Die schwarze Deckschicht tritt üblicherweise auf, wenn die Werkstoffe sich passivieren. Dies ist auch beim 1.4462 und URANUS 50 der Fall. Im Gegensatz zu diesen beiden Stählen ist die Oberfläche des Sandvik aber viel rauher. Die nicht zugbelastete Innenseite der Probe ist dagegen wesentlich glatter. Dies verdeutlicht auch ein Schliff durch die Innenseite der Probe (Abb. 54).

Die schwarze Deckschicht läßt sich sehr schnell mit einer Mischung aus verdünnter Salzsäure und Salpetersäure abbeizen und die Oberfläche ist dann wieder metallisch glänzend, aber noch genauso uneben wie zuvor (Abb. 55). Bei diesem Werkstoff hat in siedender 70%iger NaOH an der zugbeanspruchten Oberfläche ein wellenförmiger Angriff stattgefunden, wie man auch gut auf der Rasterelektronenmikroskop Aufnahme erkennen kann (Abb. 56). Anhand eines geätzten Schliffes sieht man, daß der ferritische Gefügebestandteil örtlich etwas stärker angegriffen wird als der austenitische (Abb. 57).

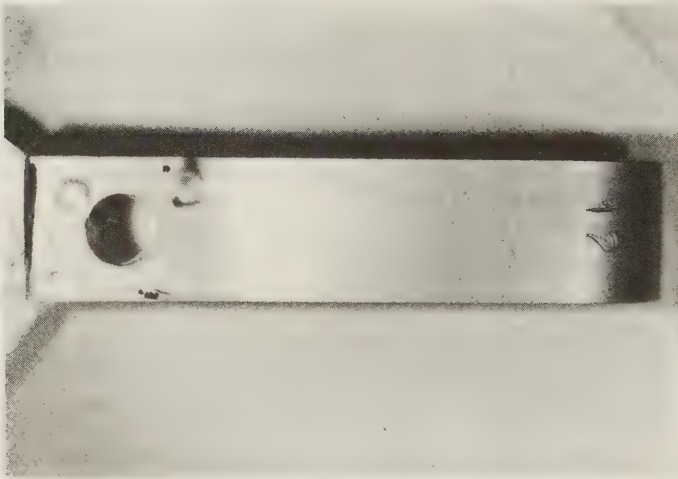


Abb. 50: Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304 in 70%iger NaOH bei 180 °C 2 Tage ausgelagert



Abb. 51: Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304, in 70%iger NaOH bei 180 °C 8 Tage ausgelagert



Abb. 52: Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304, in 70%iger NaOH bei 180 °C 16 Tage ausgelagert

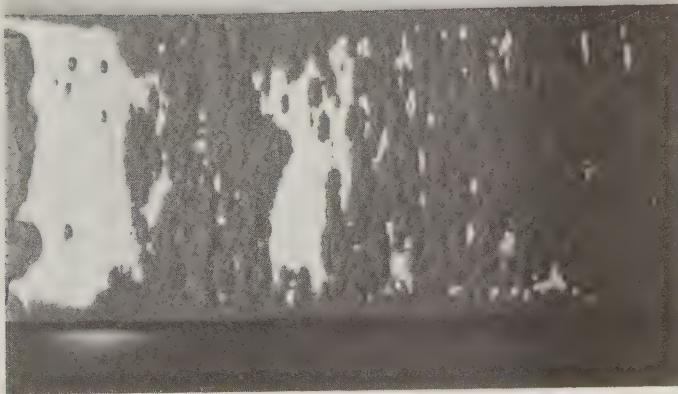


Abb. 53: Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304, in 70%iger NaOH bei 180 °C 16 Tage ausgelagert, Großaufnahme der Oberfläche



Abb. 54: Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304, in 70%iger NaOH bei 180 °C 42 Tage ausgelagert, Schliffbild

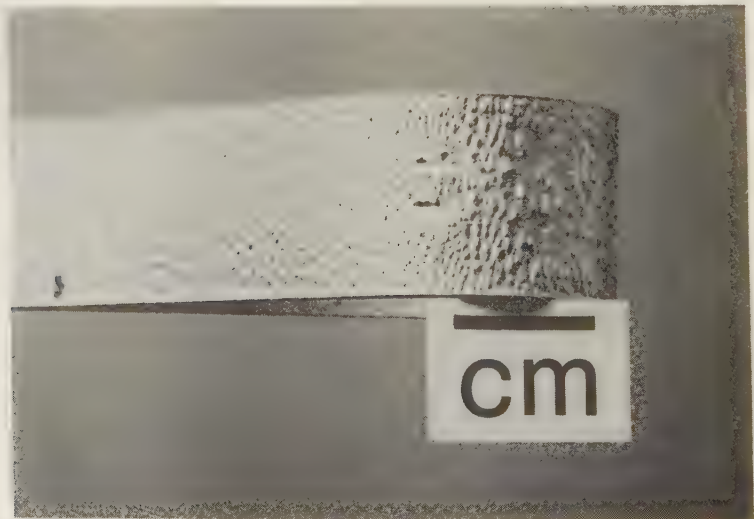


Abb. 55: Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304, in 70%iger NaOH bei 180 °C 42 Tage ausgelagert, oberste Deckschicht abgeätzt

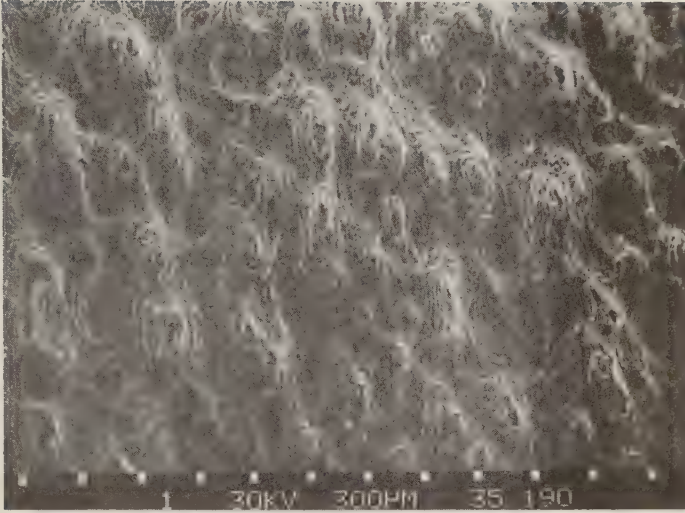


Abb. 56 : Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304, in 70%iger NaOH bei 180 °C 42 Tage ausgelagert, Rasterelektronenmikroskop Aufnahme der gebeizten Oberfläche
Vergrößerung: 30 : 1

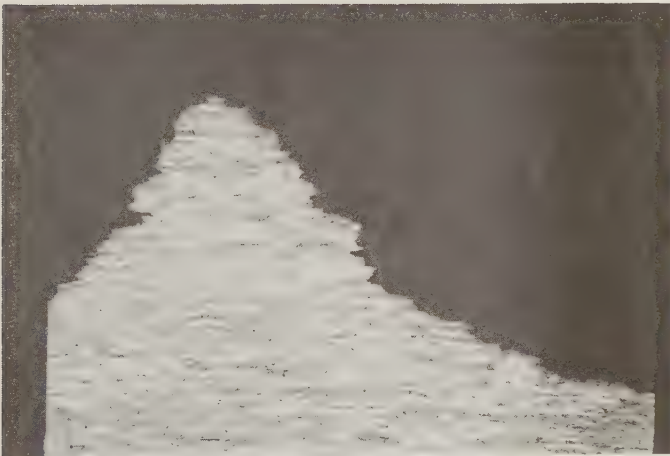


Abb. 57: Schlaufenprobe aus Sandvik SAF 2304, in 70%iger NaOH bei 180 °C 42 Tage ausgelagert, geätzter Schliff

3.6.2. Experimente mit konstanter Dehnrage

3.6.2.1. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchföhrung

Die CERT-Versuche wurden mit Proben der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 durchgeföhrt. Hergestellt wurden die Proben aus einem 15 mm dicken Blech quer zur Walzrichtung. Die Zugfestigkeit und die Dehngrenze der Werkstoffe sind in Tabelle 20 aufgeföhrt. Abbildung 58 zeigt die Probengeometrie. Nach dem Feindrehen wurde die Probenoberfläche keiner weiteren Bearbeitung mehr unterzogen.

Tabelle 20: Technische Daten der verwendeten Werkstoffe

Werkstoff	Zugfestigkeit R_m / Nmm^{-2}	0,2 Dehngrenze $R_{p0,2} / \text{Nmm}^{-2}$
1.4462	793	546
URANUS 50	714	531

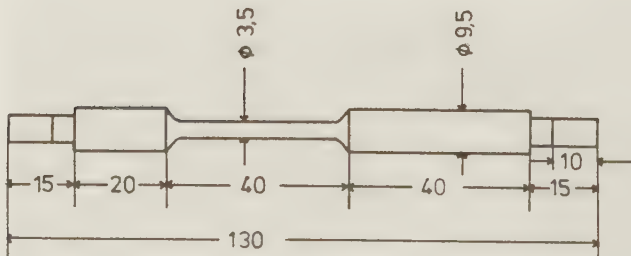


Abb. 58 : Probengeometrie

Die Versuche wurden mit einer Zugprüfmaschine der Firma F. Fackert durchgeföhrt. An der Maschine können drei konstante Dehngeschwindigkeiten, $8,61 \cdot 10^{-4} \text{ mms}^{-1}$, $1,72 \cdot 10^{-4} \text{ mms}^{-1}$, $3,44 \cdot 10^{-5} \text{ mms}^{-1}$, eingestellt werden. Die Zugprüfmaschine ist für eine maximale Zugkraft von 25 kN ausgelegt.

Als Probenraum wurde ein PTFE-Behälter mit durchbohrtem Boden verwendet (Abb. 59). Den Aufbau der gesamten CERT-Apparatur zeigt Abbildung 60. Die Abdichtung erfolgte über O-Ringe aus Kalrez. Da die Proben außerhalb des Versuchsraumes befestigt werden sollten, mußten diese durch anschraubbare Übergangsstücke verlängert werden. Diese wurden aus Hastelloy C hergestellt. Bis auf die Prüfstrecke wurden alle metallischen Teile im Probenraum mit PTFE-Schrumpfschlauch abgedeckt. Der PTFE-Behälter wurde von außen mit einem Heizband beheizt und die Temperatur mit einem Regler konstant gehalten.

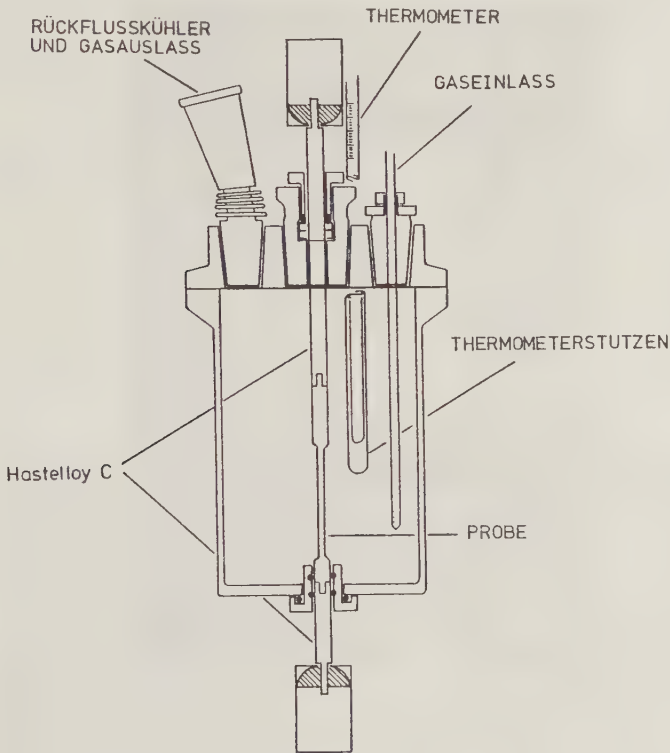


Abb. 59 : Versuchsaufbau für die CERT-Versuche

Die Proben wurden zu Versuchsbeginn mit Methanol entfettet und dann in die Apparatur eingesetzt. Danach wurde die Natronlauge eingefüllt und mit N_2 (5.0) gespült.

Wenn mit 60%iger NaOH gearbeitet wurde, so wurde nach dem Anbringen der Probe der Probenraum auf 60 bis 70 °C aufgeheizt, bevor dann die ebenfalls ca. 60 °C heiße 60%ige Natronlauge eingefüllt wurde, da diese bei Raumtemperatur auskristallisiert. Danach wurde die NaOH-Lösung auf Siedetemperatur aufgeheizt, was ca. 3-4 h dauerte.



Abb. 60 : Aufbau der CERT-Apparatur

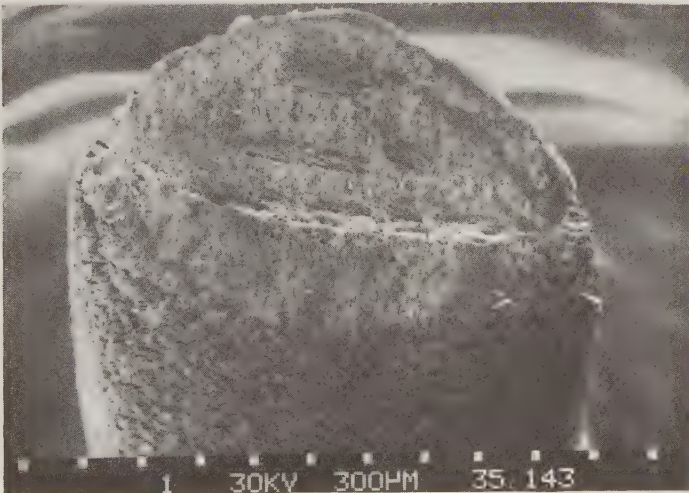
Bei einigen Proben wurde direkt nach Erreichen der Versuchstemperatur mit der Zugbelastung begonnen, während ein anderer Teil zuerst 7 Tage in der heißen Natronlauge ausgelagert wurde. Dies sollte bewirken, daß sich auf der Probe eine Passivschicht ausbilden konnte.

3.6.2.2. Einfluß der Dehnrates in Abhängigkeit von der Konzentration

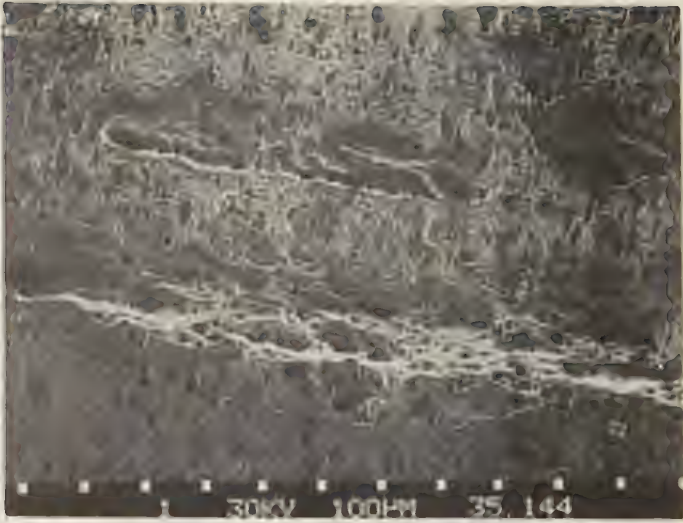
Der Einfluß der Dehnrates wurde an Proben des Werkstoffs 1.4462 in siedender 50 und 60%iger Natronlauge getestet. Es wurden dabei alle drei zur Verfügung stehenden Dehnrates benutzt. Die Resultate dieser CERT-Versuche sind in Tabelle 1A im Anhang zusammengestellt.

Bei keiner Probe konnte beim Freien Korrosionspotential SpRK erzeugt werden. Dies gilt sowohl für die Bedingung, daß die CERT-Probe unmittelbar nach Einsetzen in das Medium und Einstellen der Versuchstemperatur gedehnt wurde, als auch für den Fall, daß die Proben der Natronlauge bei Versuchstemperatur bis zum Erreichen des passiven Zustandes erst 7 Tage im ungedehnten Zustand ausgesetzt wurden, ehe der eigentliche CERT-Versuch begann.

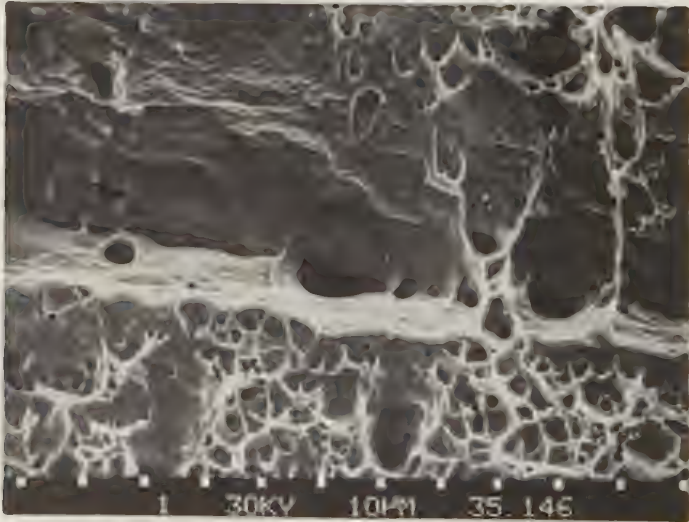
Nach den Zugversuchen hatten sich die Probenstrecken aufgrund der Anisotropie der austenitischen und ferritischen Gefügebestandteile (Walzstruktur) stets oval verformt. Die Bruchfläche hatte einen elliptischen Querschnitt. Bei den Brüchen handelte es sich um typische Teller-Tasse-Brüche (Abb. 62, 63). Die beiden abgebildeten Bruchflächen zeigen eine unterschiedliche Struktur. Bei der einen Probe (Abb. 62) haben sich viele Innenhohlräume mit Schubwabenstruktur ausgebildet. Während die mit einer geringeren Dehnrates beanspruchte Probe (Abb. 63) einen faserigen Bruch mit zeiliger Orientierung zeigt, die parallel zur großen Ellipsenachse verläuft. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Bruchstruktur und den Versuchsbedingungen konnte aber nicht festgestellt werden.



Vergrößerung: 30 : 1



Vergrößerung: 100 : 1



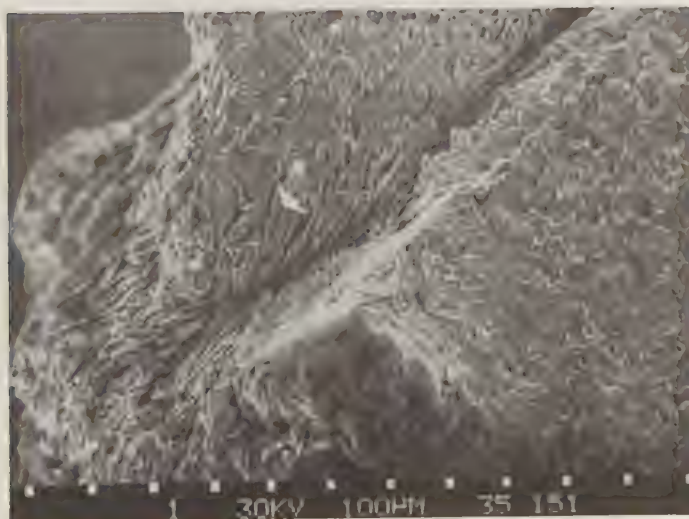
Vergrößerung: 1000 : 1

Abb. 61: Bruchfläche einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462
 $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C



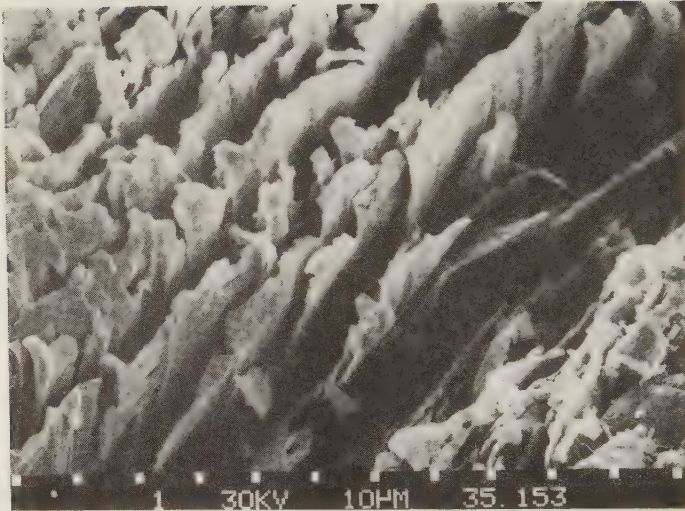
a)

Vergrößerung 30 : 1



b)

Vergrößerung: 100 : 1



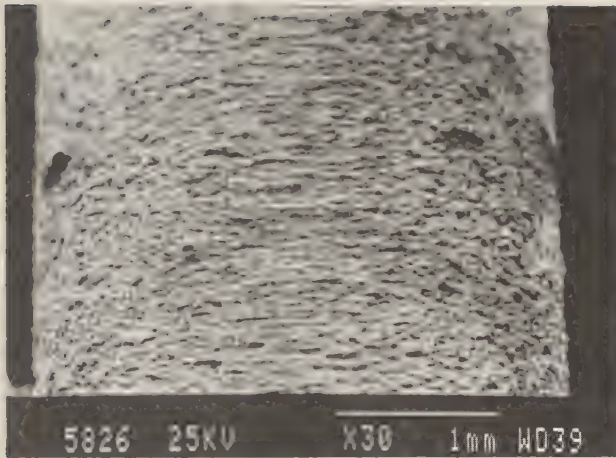
c)

Vergrößerung: 1000 : 1

Abb. 62: Bruchfläche einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462

$\dot{\epsilon} = 9,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C

Bei den Proben, die in 60%iger NaOH vor dem Zugversuch 7 Tage ausgelagert waren, war die allgemeine Korrosion sehr viel stärker fortgeschritten als bei den Proben, die der Natronlauge nicht so lange ausgesetzt waren. Letztere hatten eine glatte und gleichmäßig korrodierte Oberfläche. Die länger ausgelagerten Proben wiesen eine unterschiedliche Oberflächenstruktur auf. Die Schmalseite der Proben war stark aufgesprungen und hatte eine schwarz-braune Farbe. Die breite Probenseite zeigte einen eher zeiligen Abtrag und war hellgrau und metallisch glänzend (Abb. 63).



a)

Vergrößerung: 30 : 1



b)

Vergrößerung: 30 : 1

Abb. 63: Schaft einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462

$\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C

a) breite Probenseite, hellgrau und metallisch glänzend

b) Schmalseite, schwarz

3.6.2.3. Einfluß der Belüftung

Nachdem sich in N_2 -gespülten Laugen in CERT-Versuchen beim Freien Korrosionspotential keine Spannungsrißkorrosion erzeugen ließ, stellte sich die Frage, ob bei positiveren Potentialen, wie sie sich z. B. durch Begasen mit Sauerstoff einstellen sollten, eine SpRK-Empfindlichkeit besteht.

Entsprechende Experimente wurden daher unter Zufuhr von synthetischer Luft in siedender 160 °C heißer 60%iger Natronlauge durchgeführt. Als Werkstoff wurde wiederum der Stahl 1.4462 ausgewählt. Die Proben wurden der siedenden NaOH-Lösung wieder zuerst 7 Tage ohne Zugbelastung ausgesetzt, um dem System Gelegenheit zu geben, eine Passivschicht zu bilden. Erst danach wurde der CERT-Versuch gestartet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2A aufgeführt.

Die unter Luftbegasung getesteten CERT-Proben zeigten einen ähnlichen Korrosionsangriff wie in N_2 gespülter Natronlauge. Durch die Zugbelastung hatten sich die Proben wieder oval verformt. Nach der Reinigung im Ultraschallbad war die Probenoberfläche an den beiden breiten Seiten metallisch glänzend und glatter als an den Schmalseiten, die dunkel aussehen. Auch in O_2 haltiger 60%iger NaOH-Lösung wurde unter den Bedingungen der freien Korrosion keine SpRK gefunden.

3.6.2.4. Verhalten der Schweißnaht

Der Einfluß langsamer Dehnung auf den Schweißwerkstoff wurde anhand von CERT-Proben des Werkstoffs 1.4462, die in der Mitte eine Schweißnaht enthielten, getestet. Die Versuche wurden in siedender 60%iger NaOH bei drei verschiedenen Dehnraten durchgeführt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3A.

Die Proben hatten sich während der Zugbelastung ebenfalls oval verformt und die breite Probenseite war metallisch glänzend, während die Schmalseite schwarz aussah. Die Proben waren nicht in der Schweißnaht gerissen, sondern der Bruch verlief durch den Grundwerkstoff. Eine Härtemessung zeigte, daß die Härte des Schweißgutes um ca. 7% höher ist als die des Grundwerkstoffs (Schweißgut 305 HV 30; Grundwerkstoff 284 HV 30). Wie auch bei den nicht geschweißten Proben, konnte auch bei den Proben mit Schweißnaht keine Spannungsrißkorrosion festgestellt werden.

3.6.2.5. Einfluß des Potentials

Zur Durchführung von CERT-Versuchen bei definierten Potentialen unter den für elektrochemische Messungen extremen Versuchsbedingungen in siedenden konzentrierten Natronlaugen mußten einige apparative Veränderungen vorgenommen werden.

So wurde die Probe über Keramikzwischen-schichten in der Befestigung gegen die übrige Apparatur elektrisch isoliert. Der Kontakt zur Bezugs-elektrode erfolgte über einen selbstgefertigten "Stromschlüssel", der auch für die Stromdichte-Potential Messungen benutzt wurde (3.5.1.). Als Bezugs-elektrode wurde eine Hg/HgO-Elektrode benutzt und die Gegenelektrode bestand aus einem als Ring geformten Pt-Netz. Bei den potentialkontrollierten Versuchen wurde das jeweilige Potential nach Erreichen der Versuchstemperatur eingestellt und dann mit der Zugbelastung begonnen. Abbildung 64 zeigt den Aufbau der CERT-Apparatur zusammen mit der elektrochemischen Meßanordnung.

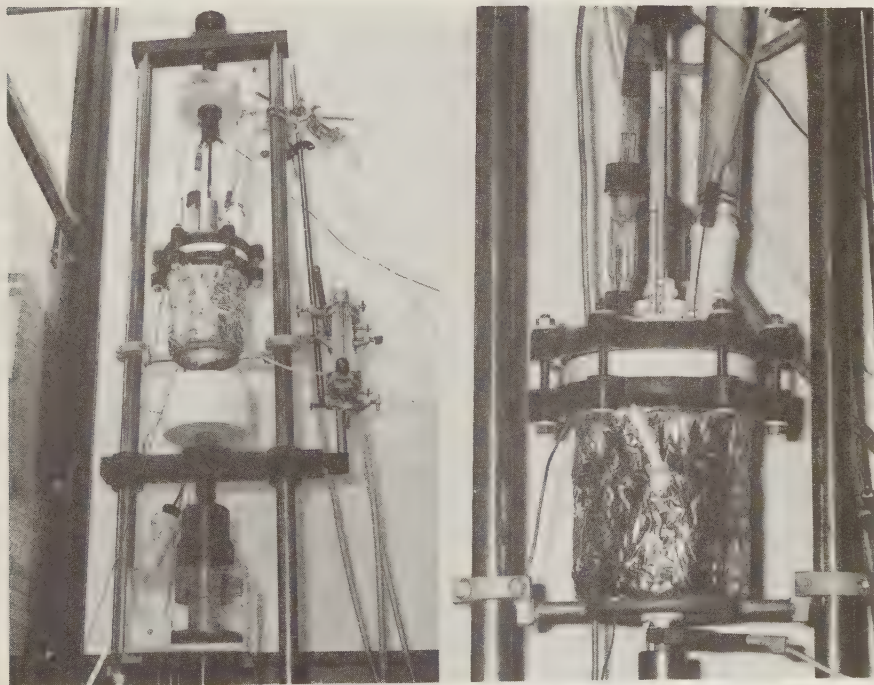


Abb. 64 : CERT-Apparatur mit elektrochemischer Meßanordnung

Der Einfluß des Potentials wurde an Proben der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 getestet. Dabei wurde siedende 60%ige Natronlauge verwendet. Die eingestellten Potentiale lagen im Aktivbereich, im Aktiv-Passiv Übergangsbereich und im Passivbereich. Abbildung 65 zeigt die genaue Lage der Potentiale und die dabei gemessenen Stromdichten.

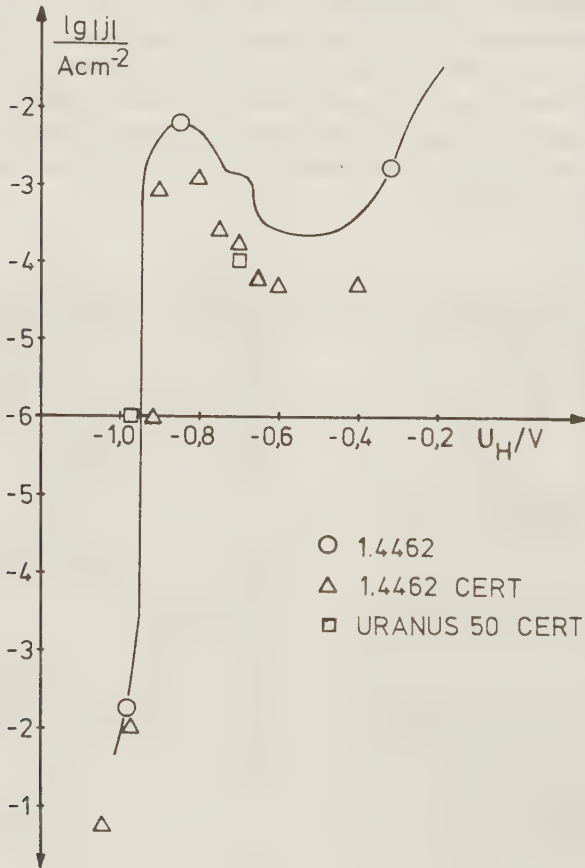


Abb. 65: Potentiale der mit den Werkstoffen 1.4462 und URANUS 50 durchgeführten CERT-Versuche, 60%ige NaOH, 160 °C, $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$

Die größte Anfälligkeit für SpRK wurde bei Potentialen im Aktiv-Passiv Übergangsbereich und im Passivbereich erwartet. Aber auch in diesen Bereichen konnte ebenso wie bei allen anderen Potentialen keine SpRK festgestellt werden. Einzige Ausnahme war sowohl beim Stahl 1.4462 als auch beim URANUS 50, daß bei sehr starker kathodischer Polarisierung, das heißt bei Strömen von ca. 1 A cm^{-2} , Nebenrisse auftraten. Diese sind auf eine Wasserstoffschädigung zurückzuführen, die bei einer so starken Wasserstoffentwicklung und gleichzeitiger Dehnung des Stahls immer auftritt. Die genauen Meßdaten enthält Tabelle 4A.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß weder beim Ruhepotential noch im Aktiv-Passiv Übergangsbereich oder im Passivbereich in siedender 60%iger NaOH SpRK entsteht. Die Dehnrate oder die Begasung mit synthetischer Luft haben darauf ebenfalls keinen Einfluß.

3.6.2.6. Bestimmung der Textur des Werkstoffs 1.4462

Durch magnetische Messungen mit einem Ferritscope wurde der Ferrit-Gehalt des Werkstoffs 1.4462 zu $42,1 \pm 2,6 \text{ Vol.}\%$ bestimmt.

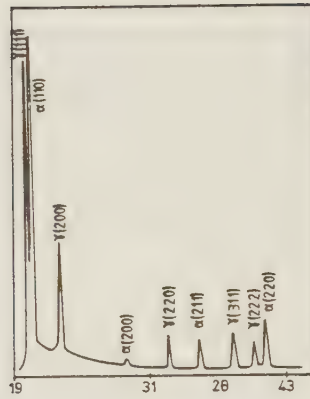
Bei einer metallographischen oder auch bei einer röntgenographischen Bestimmung der Phasenanteile würde man aufgrund der starken Strukturierung des Werkstoffs falsche Werte erhalten.

Diffraktometrische Untersuchungen an einem Würfel des Stahls 1.4462 zeigten, daß man für die drei unterschiedlichen Würfelseiten auch unterschiedliche Peakintensitäten für jeweils gleiche Kristallebenen erhält (Abb. 66). Dies bedeutet, daß in dem Werkstoff eine Textur vorliegt.

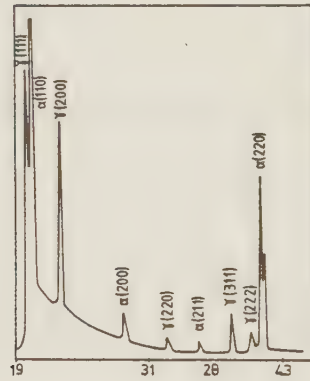
Die Gefügestruktur der einzelnen Würfelseiten zeigt Abbildung 67.

Die röntgenographische Bestimmung des Volumenanteils von Ferrit und Austenit, ohne gleichzeitige Texturkorrektur, führt zu sehr großen Unterschieden. Dies gilt sowohl für die einzelnen Würfelseiten als auch im Vergleich zum tatsächlichen, magnetisch ermittelten, Wert (Tab. 21). Diese großen Fehler, die bei der röntgenographischen Bestimmung auftreten sind ein zusätzlicher Beweis dafür, daß eine Textur vorkommt und ein Anhaltspunkt für die Stärke der Textur. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Werkstoff 1.4462 ist die Textur also sehr stark ausgeprägt. Durch die Textur werden unterschiedliche mechanische Eigenschaften und ein unterschiedliches Korrosionsverhalten der einzelnen Werkstoffebenen bewirkt.

Die Gitterkonstanten der Gefügebestandteile wurden ebenfalls experimentell bestimmt und betragen für Ferrit $a_0 = 0,2868 \text{ nm}$ und für Austenit $a_0 = 0,3587 \text{ nm}$.



A



B



C

Abb. 66 : Diffraktometrische Untersuchung des Werkstoffs 1.4462

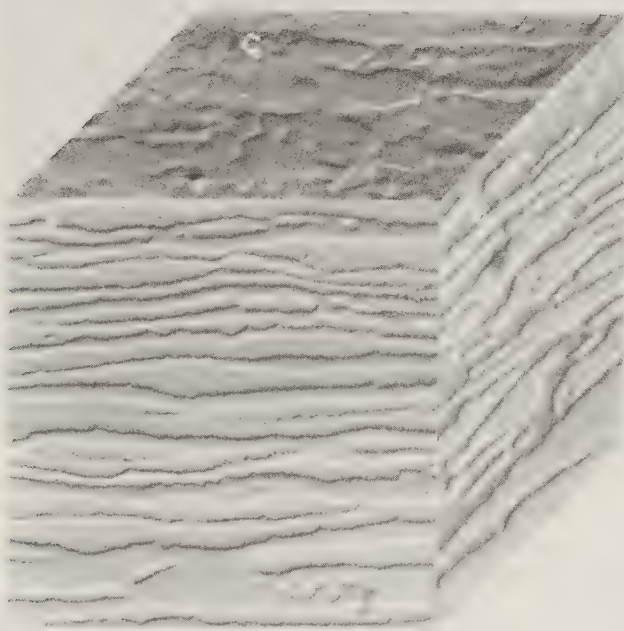


Abb. 67 : Gefügestruktur des Werkstoffs 1.4462

Tabelle 21: Röntgenographisch ermittelte, scheinbare Volumenanteile von Austenit und Ferrit in Abhängigkeit von der Betrachtungsebene (keine Texturkorrektur)

Würfelseite	Volumenanteile [%]	
	Austenit	Ferrit
A	65,7	34,3
B	55	45
C	41,9	58,1

3.6.2.7. REM- und EDX-Analysen

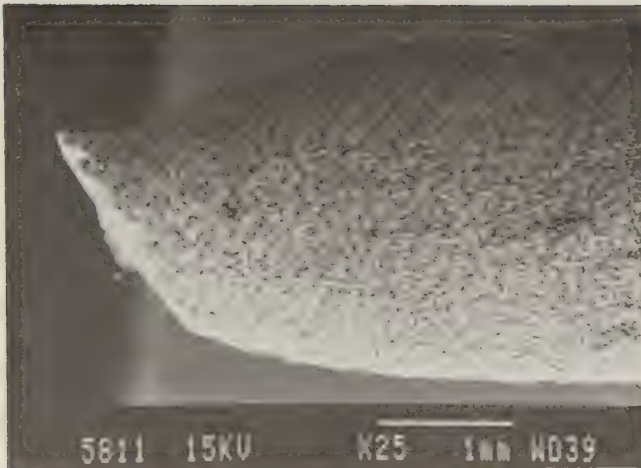
Die Oberflächen der CERT-Proben wurden im Rasterelektronenmikroskop untersucht und die Oberflächenzusammensetzung mittels EDX-Analyse bestimmt. Abbildung 68 zeigt die Oberfläche einer solchen Probe in mehreren Vergrößerungen. Man sieht deutlich, daß der Werkstoff stark angegriffen wird und die Oberfläche sehr zerklüftet ist. Die EDX-Analyse einiger auf der Probenoberfläche haftender Korrosionsprodukte ergibt nur einen sehr geringen Cr-Anteil (Abb. 69).

Wie schon beschrieben, sieht die Probenoberfläche an der breiten Seite silbern und metallisch glänzend aus, während die Schmalseite schwarz ist. Dies liegt an der Struktur des Werkstoffs, der aus flachen plattenähnlichen Schichten aufgebaut ist. Bei der silbernen Seite sieht man die reflektierenden Flächen dieser Platten, während man an der Schmalseite in die Zwischenräume sieht (Lichtabsorption).

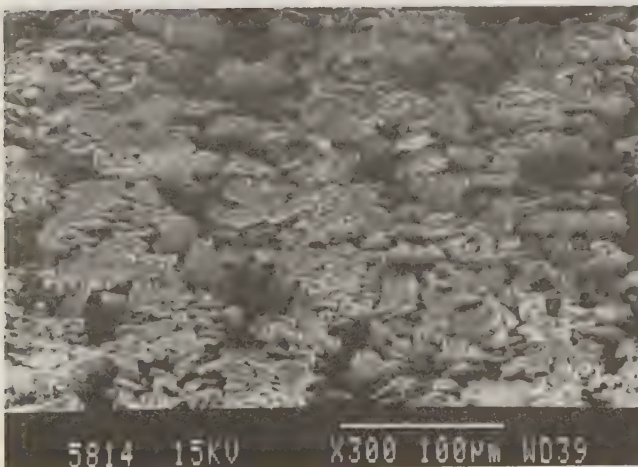
Abbildung 70 zeigt die silberne Breitseite einer CERT-Probe und Abbildung 71 die dazu gehörenden EDX-Analysen. Die Oberflächenzusammensetzung entspricht der des Grundwerkstoffs. Bei der Analyse der Schmalseite können einzelne Körner als Ferrit identifiziert werden.

Der Querschliff durch den Schaft der CERT-Probe zeigt, daß der ferritische Gefügebestandteil teilweise stehengeblieben ist, während der Austenit größtenteils herausgelöst wurde (Abb. 72).

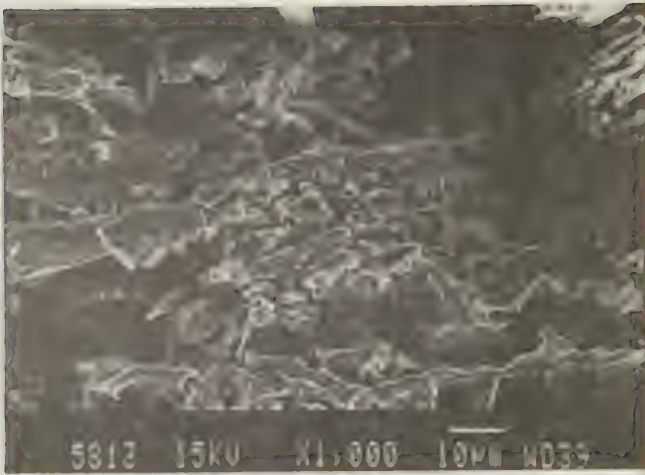
Die Korrosionsprodukte weisen überwiegend einen leicht erhöhten Ni-Gehalt bei gleichzeitig vermindertem Cr-Gehalt auf (Abb. 73).



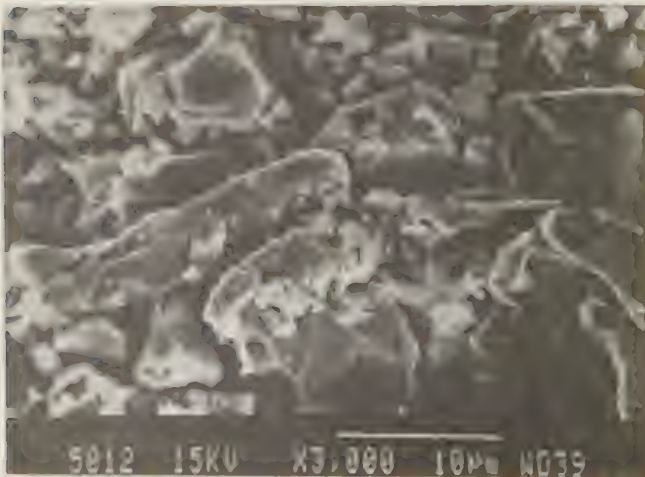
Vergrößerung: 25 : 1



Vergrößerung: 300 : 1



Vergrößerung: 1000 : 1



Vergrößerung: 3000 : 1

Abb. 68: Oberfläche einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462
 $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C

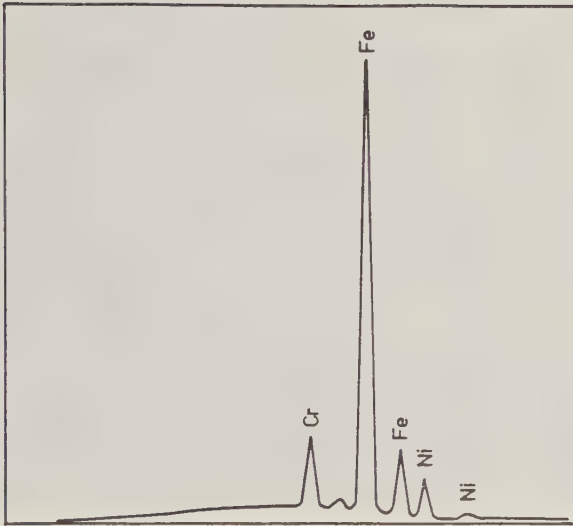
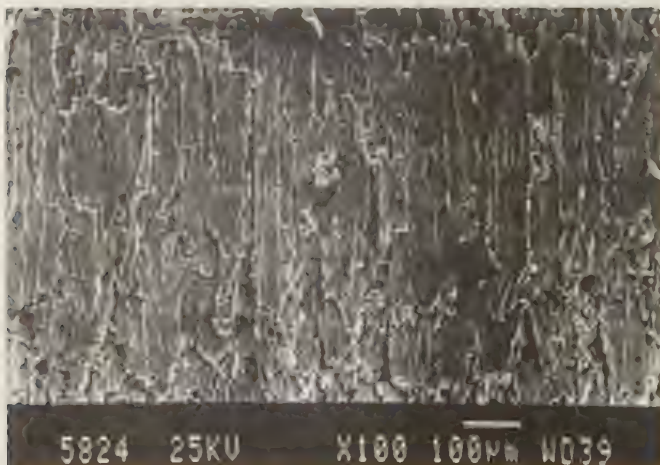


Abb. 69: EDX-Analyse von Korrosionsprodukten auf der Oberfläche einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462, $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C (Stelle 1 aus Abb. 68)



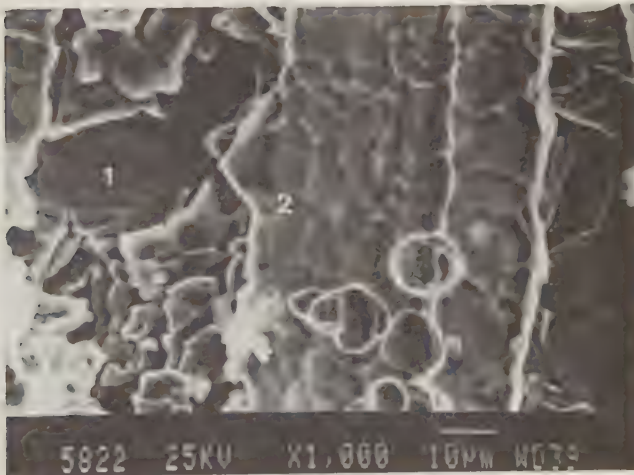
Vergrößerung: 20 = 1



Vergrößerung: 100 = 1

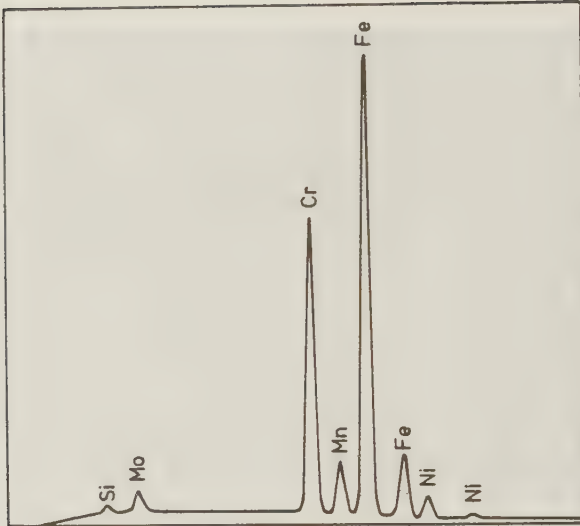


Vergrößerung: 300 : 1

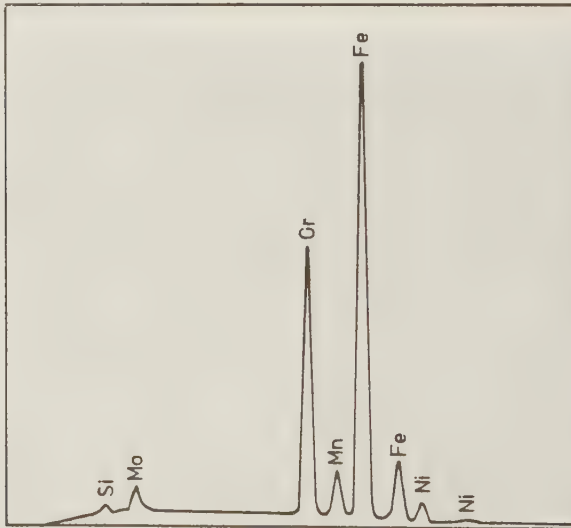


Vergrößerung: 1000 : 1

Abb 70: Breite silberne Probenoberfläche einer CERT-Probe des Werkstoffs 1 4462,
 $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C



(Stelle 1 aus Abb. 70)



(Stelle 2 aus Abb. 70)

Abb. 71: EDX-Analyse der breiten Probenoberfläche einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462, $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C

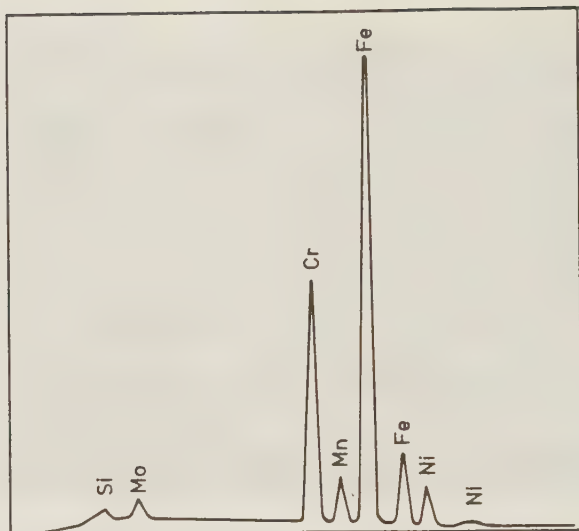


Vergrößerung: 1000 : 1

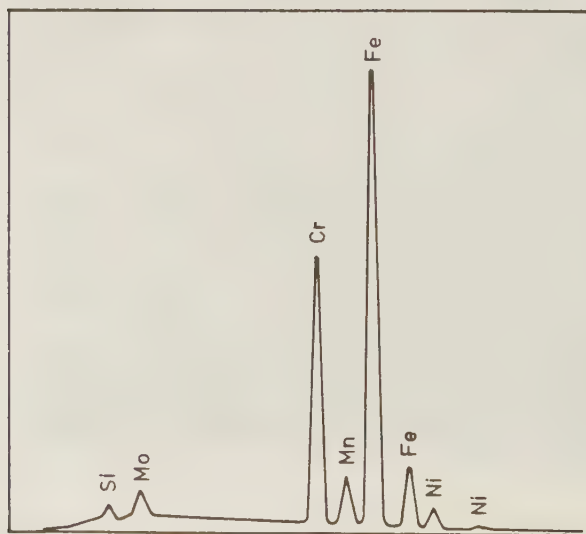


Vergrößerung: 5000 : 1

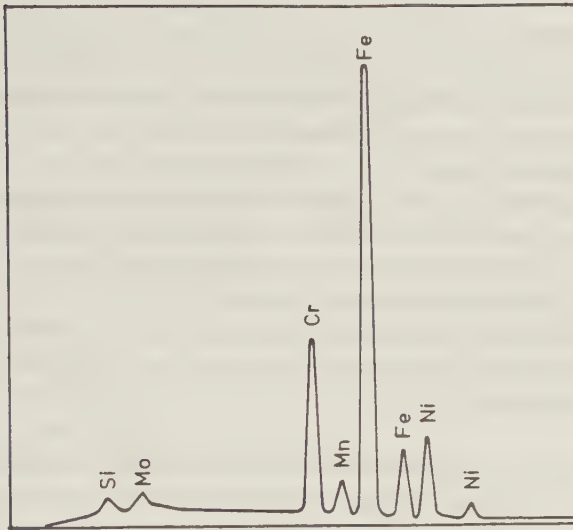
Abb. 72: Querschliff durch den Schaft einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462
 $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C



(Stelle 1 aus Abb. 72) Austenit



(Stelle 2 aus Abb. 72) Ferrit



(Stelle 3 aus Abb. 72) Ni-reiches Korrosionsprodukt

Abb. 73: EDX-Analyse von Korrosionsprodukten einer CERT-Probe des Werkstoffs 1.4462, $\dot{\epsilon} = 49 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$, 60%ige NaOH, 160 °C

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, das Verhalten von ferritisch-austenitischen Stählen gegenüber konzentrierten Natronlaugen systematisch zu studieren.

Hierzu wurden zum einen Massenverlust-Zeit Messungen in unterschiedlich konzentrierten Natronlaugen durchgeführt. Dabei wurde sowohl der Einfluß der Versuchstemperatur als auch der NaOH-Konzentration geprüft. Die verwendeten NaOH-Lösungen besaßen Konzentrationen von 20 bis 70 Massen-% und die Temperaturen reichten bis zum Siedepunkt der jeweiligen Lösung.

Um auch den Einfluß unterschiedlicher Legierungselemente zu untersuchen, wurden die Experimente mit fünf unterschiedlich legierten Vertretern ferritisch-austenitischer Stähle durchgeführt.

Die Untersuchungen zeigten, daß die Stähle 1.4462 und URANUS 50, die beide einen hohen Ni-Gehalt besitzen, ein sehr gutes Korrosionsverhalten aufweisen. Eine sehr ähnliche Legierungszusammensetzung und dementsprechend auch ein ähnliches Korrosionsverhalten findet man außerdem bei den beiden Stählen Sandvik SAF 2304 und URANUS 35N. Aufgrund des niedrigeren Ni-Gehaltes haben diese beiden Stähle aber eine höhere Korrosionsrate.

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen konnte eine Passivierung der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 in 50, 60 und 70%iger Natronlauge beobachtet werden, während der Stahl Sandvik SAF 2304 nur in siedender 70%iger NaOH nach einer wesentlich längeren Auslagerungszeit passiv wurde.

Im allgemeinen führt eine Erniedrigung der Temperatur oder der NaOH-Konzentration auch zu einer niedrigeren Korrosionsrate. Tritt während der Auslagerung allerdings eine Passivierung auf, so kann nach längeren Auslagerungszeiten der Massenverlust in der konzentrierteren Lösung und bei höheren Temperaturen durchaus niedriger sein als unter milderen Korrosionsbedingungen.

EDX- und ESCA-Untersuchungen zeigten, daß die Passivierung durch die Bildung einer Deckschicht verursacht wird, in der Ni angereichert ist. Gleichzeitig kommt es zu einer Cr-Verarmung im Vergleich zum Grundwerkstoff. Die Bildung dieser Deckschicht wird durch einen erhöhten Ni-Gehalt der Legierung begünstigt. Außerdem ist eine hohe Anfangskorrosionsrate wichtig, damit sich die Deckschicht möglichst schnell bildet. Ein hoher Cr-Gehalt verschlechtert vor allem bei einer NaOH-Konzentration von mindestens 70% die Korrosionsbeständigkeit.

Die spezielle Zusammensetzung der Deckschichten ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Legierungselemente Cr und Fe selektiv aus dem Werkstoff herausgelöst werden, während Ni auf der Oberfläche zurückbleibt. Über das Verhalten und den Einfluß von Mo und Cu können keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

Der Strömungseinfluß auf das Korrosionsverhalten der ferritisch-austenitischen Stähle in konzentrierten Natronlauge wurde anhand von Versuchen mit rotierenden Scheiben der Werkstoffe 1.4462 und URANUS 50 untersucht.

Dabei wurde festgestellt, daß schon sehr geringe Strömungen, wie sie bei einer Umdrehungszahl von 55 U/min ($\hat{=}$ einer Umfangsgeschwindigkeit von $0,08 \text{ ms}^{-1}$) auftreten, die Ausbildung einer passivierenden Deckschicht verhindern. Die gemessenen Korrosionsraten waren außerdem höher als in nur gerührten Lösungen unter entsprechenden Bedingungen.

Bei den rotierenden Scheiben hing der Massenverlust allerdings weder von der Rotationsgeschwindigkeit noch von der NaOH-Konzentration sondern nur von der Temperatur der Lösung ab.

Versuche mit Schlaufenproben bei NaOH-Konzentrationen im Bereich von 20 bis 70% und bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 180 °C zeigten keine Anfälligkeit gegenüber Spannungsrißkorrosion. Auch bei Versuchen mit konstanter Dehnrate konnte unabhängig von der NaOH-Konzentration, der Dehnrate ($9,8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ bis $246 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) und dem Potential (-1080 mV bis -400 mV) keine SpRK beobachtet werden.

Um das Korrosionsverhalten der einzelnen Legierungen noch genauer zu untersuchen, wurden auch elektrochemische Messungen durchgeführt. Dabei konnten deutliche Unterschiede zwischen den sich passivierenden und den aktiv bleibenden Werkstoffen festgestellt werden. Das Ruhepotential verschiebt sich sowohl mit zunehmender Temperatur als auch mit steigender NaOH-Konzentration zu kathodischeren Werten. Im Aktivbereich werden Fe, Cr und Ni gleichzeitig aufgelöst, während im Transpassivbereich hauptsächlich Cr aufgelöst wird.

Die Untersuchung der Gefügebestandteile nach einem Korrosionsangriff in konzentrierter Natronlauge zeigte, daß sowohl beim Freien Korrosionspotential als auch im Aktiv- und Passivbereich bevorzugt der Austenit angegriffen wird, und der Ferrit etwas widerstandsfähiger ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß ferritisch-austenitische Stähle in heißen konzentrierten Natronlauge bei NaOH-Konzentrationen ab 40% und Siedetemperatur recht hohe Massenverluste erleiden. Wenn man eine Abtragsrate von maximal 0,1 mm/a als Einsatzgrenze annimmt, so können alle untersuchten Stähle in siedenden Natronlauge bis zu einer Konzentration von 30% eingesetzt werden. Bei Temperaturen bis 100 °C sind die Stähle auch noch in 50%iger NaOH einsetzbar. Da einige Stähle in höher konzentrierten Lösungen passiv werden, könnten diese Stähle dann auch bei noch höheren Konzentrationen eingesetzt werden. Die für die Passivierung verantwortlichen Deckschichten sind aber in strömender Natronlauge nicht stabil, so daß die Passivierung keine Bedeutung für den technischen Einsatz der Werkstoffe hat. Spannungsrißkorrosion kann im Rahmen der in dieser Arbeit durchgeführten Tests für die Kombination von ferritisch-austenitischen Stählen mit Natronlauge aber ausgeschlossen werden.

5. Literatur

1. H. Schlecker, Bayer AG, unveröffentlichte Ergebnisse 1983
2. P. E. Manning, W. F. Tuff, R. D. Zordan, P. D. Schuur, Pulp & Pap. Ind. Corros. Probl., Proc. Int. Symp. Corros. Pulp & Pap. Ind., 4th 1983, 260
3. I. L. W. Wilson, F. W. Pement, R. G. Aspden, Corrosion 34 (1978) 311
4. M. Kowaka, T. Kudo, Boshoku Gijutsu (Corrosion Engineering) 28 (1979) 336; C. A. 92 (1980) 80327 z
5. J. J. Demo, Corrosion 27 (1971) 531
6. R. J. Hodges, Corrosion 27 (1971) 119
7. R. J. Hodges, Corrosion 27 (1971) 164
8. A. P. Bond, E. A. Lizlovs, J. Electrochem. Soc. 116 (1969)
9. P. P. Lazebnov, A. G. Aleksandrov, A. P. Kibalchin, Khim. Neft. Mashinostr. 1983 (2) 31; C. A. 98 (1983) 219846 n
10. Yu. N. Savonov, A. G. Aleksandrov, V. M. Ruban, V. P. Loktionov, Svar. Proizvod. 1987 (7) 9; C. A. 108 (1988) 9450 c
11. A. G. Aleksandrov, Yu. N. Savonov, G. I. Vasilenko, V. M. Ruban, Avtom. Svarka 1987 (9) 45; C. A. 108 (1988) 9490 r
12. P. P. Snowden, J. Iron Steel Inst. 194 (1960) 181
13. P. P. Snowden, J. Iron Steel Inst. 197 (1961) 136
14. I. L. W. Wilson, F. W. Pement, R. G. Aspden, Corrosion 30 (1974) 139
15. I. L. W. Wilson, R. G. Aspden, Corrosion 32 (1976) 193
16. J. R. Cels, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1152
17. A. R. McIlree, T. Michels, Corrosion 33 (1977) 60
18. Ph. Berge, J. R. Donati, B. Prioux, D. Villard, Corrosion 33 (1977) 425
19. Y. S. Park, J. R. Galvele, A. K. Agrawal, R. W. Staehle, Corrosion 34 (1978) 413
20. Y. S. Park, A. K. Agrawal, R. W. Staehle, Corrosion 35 (1979) 333
21. F. W. Pement, I. L. W. Wilson, R. G. Aspden, Mater. Perform. 19 (1980) 43

22. K. Yamanaka, M. Kowaka, Boshoku Gijutsu 32 (1983) 23;
C. A. 99 (1983) 126548 x
23. J. R. Cels, Corrosion 34 (1978) 198
24. G. J. Theus, Corrosion 33 (1977) 20
25. A. J. Sedriks, S. Floreen, A. R. McIlfree, Corrosion 32 (1976) 157
26. R. S. Pathania, Corrosion 34 (1978) 149
27. G. J. Theus, J. R. Cels, Stress Corrosion Cracking - The Slow Strain Rate Technique, ASTM Spec. Tech. Publ. 665, G. M. Ugiansky, J. H. Payer, Eds., American Society for Testing and Materials, 1979, S. 81
28. J. R. Crum, Corrosion 42 (1986) 368
29. A. Boateng, J. A. Begley, R. W. Staehle, Metall. Trans. 10A (1979) 1157
30. A. Boateng, J. A. Begley, R. W. Staehle, Corrosion 36 (1980) 633
31. Ph. Berge, J. R. Donati, Nucl. Technol. 55 (1981) 88
32. N. Pessal, G. P. Airey, B. P. Lingenfelter, Corrosion 35 (1979) 100
33. G. J. Theus, Nuc. Technol. 28 (1976) 388
34. J. E. Reinoehl, W. E. Berry, Corrosion 28 (1972) 151
35. D. C. Crowe, D. Tromans, Can. Metall. Q. 23 (1984) 99
36. M. Yasuda, S. Tokunaga, T. Taga, F. Hine, Corrosion 41 (1985) 720
37. K. H. Lee, G. Cragnolino, D. D. McDonald, Corrosion 41 (1985) 540
38. M. Yasuda, F. Hine, M. Watanabe, N. Okada, Zairyo (J. Japan. Soc. of Materials Sci.) 29 (1980) 1096; C. A. 94 (1981) 38519 e
39. M. Yasuda, N. Okada, F. Hine, Corrosion 38 (1982) 256
40. M. Yasuda, F. Takeya, F. Hine, Corrosion 39 (1983) 399
41. F. Hine, K. Nishiyama, Zairyo (J. Soc. Mater. Sci. Japan) 25 (1976) 777;
C. A. 86 (1977) 9920 h
42. D. van Rooyen, Corrosion 31 (1975) 327
43. N. Pessal, Corros. Sci. 20 (1980) 225
44. K. Hashimoto, K. Asami, Corros. Sci. 19 (1979) 427
45. R. N. Parkins, Brit. Corros. J. 7 (1972) 15
46. R. W. Staehle, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys"
J. Scully, Editor, S. 223-288, NATO, Brussels (1971)

47. H. Mazille, H. H. Uhlig, Corrosion 28 (1972) 427
48. R. N. Parkins, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", J. Scully, Editor, S. 449-468, NATO, Brussels (1971)
49. J. B. Lee, Corrosion 37 (1981) 467
50. S. B. Wexler, J. R. Galvele, J. Electrochem. Soc. 121 (1974) 1271
51. J. E. Truman, R. Perry, Brit. Corr. J. 1 (1966) 60
52. J. R. Crum, Corrosion 38 (1982) 40
53. L. Champeix, P. Baque, C. Chairat, Proc. Int. Conf. Liq. Met. Technol. Energy Prod. 2nd (1) (1980) 8-49; C. A. 94 (1981) 111032 x
54. X. Liu, J. Shao, G. Cragnolino, D. D. McDonald, Corrosion of Nickel-Base Alloys, Conference Proceedings 1984, Metals Park, Ohio, Pub. 1985, S. 211
55. M. Yasuda, F. Takeya, S. Tokunaga, F. Hine, Mater. Perform. 23 (1984) 44
56. R. P. Frankenthal, H. W. Pickering, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 23
57. J. A. Davis, H. E. Deverell, T. J. Nichol, Corrosion 36 (1980) 215
58. J. C. Charbonnier, M. Lena, B. J. Thomas, Corros. Sci. 19 (1979) 723
59. J. R. Crum, W. G. Lipscomb, Mater. Perform. 25 (1986) 9
60. J. Knoth, Werkst. Korros. 28 (1977) 409
61. R. Nishimura, M. Araki, K. Kudo, Nippon Kinzoku Gakkaishi (J. Japan Institute of Metals), 47 (1983) 413; C. A. 99 (1983) 26159 c
62. N. S. McIntyre, T. E. Rummery, M. G. Cook, D. Owen, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1164
63. R. D. K. Misra, Electrochim Acta 31 (1986) 51
64. M. Yasuda, K. Fukumoto, H. Koizumi, Y. Ogata, F. Hine, Corrosion 43 (1987) 492
65. G. Santarini, J. Y. Boos, Mem. Sci. Rev. Metall. 73 (1976) 79
66. G. Santarini, J. Y. Boos, Mem. Sci. Rev. Metall. 73 (1976) 693
67. G. Santarini, J. Y. Boos, Scripta Metallurgica 10 (1976) 171
68. G. Santarini, J. Y. Boos, Corros. Sci. 19 (1979) 261
69. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Chrom, Teil B, Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 78f
70. R. Fricke, O. Windhausen, Z. Anorg. Allg. Chem. 132 (1924) 273

71. R. Scholder, R. Pätsch, Z. Anorg. Allg. Chem. 220 (1934) 411
72. M. Pourbaix, E. Deltombe, Proc. CITCE 1954, Poitiers, 6 (1955) 118;
C. A. 50 6896 a
73. M. Pourbaix, Atlas d'Equilibres Electrochimiques, Gauthier-Villares & Cie,
Editeur-Imprimeur-Libraire, Paris 1963
74. H. Zitter, F. Matzer, Nickel-Berichte 26 (1968) 129
75. J. L. Weininger, M. W. Breiter, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 707
76. R. N. O'Brien, P. Seto, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 32
77. W. Heimann, R. Oppenheim, W. Weßling, Nichtrostende Stähle in "Werkstoff-
kunde Stahl, Band 2: Anwendung", Verein Deutscher Eisenhüttenleute,
Springer-Verlag, Berlin 1985 S. 385
78. A. Rahmel, W. Schwenk, "Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen",
Verlag Chemie, Weinheim 1977 S. 63

6. Anhang

Tabelle 1A: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der mit dem Werkstoff 1.4462 durchgeführten CERT-Versuche

Zugrate [$10^{-4} \text{ mm s}^{-1}$]	Dehnrage [10^{-7} s^{-1}]	NaOH-Konz. [%]	Temp. [°C]	Bruchlast ^{a)} [Nmm ⁻²]	Festigkeit ^{a)} [Nmm ⁻²]	Zeit bis zum Bruch [h]	Zeit im plast. Bereich [h]	Dehnung [%]	Bruchfläche [mm ²]	SpRK
8,61	246	50	140	363,8	625,7	3,0	2,7	28,6	2,30	-
1,72	49	50	140	374,2	613,2	15,6	14,2	26,3	2,48	-
8,61	246	60	157	374,2	613,2	3,0	2,7	25,0	2,78	-
8,61 [*]	246	60	157	311,8	502,0	2,7	2,5	23,7	2,30	-
1,72 [*]	49	60	155	332,6	519,7	16,2	15,4	30,6	2,45	-
0,344 [*]	9,8	60	155	322,2	498,9	63,0	57,7	20,9	2,60	-

a) Werte beziehen sich auf den Probenquerschnitt S_0 vor Versuchsbeginn

* Proben wurden vor Versuchsbeginn 7 Tage in siedender 60%iger NaOH ausgelagert

Tabelle 2A: Versuchsbedingungen und Ergebnisse der mit dem Werkstoff 1.4462 unter Sauerstoffzufuhr durchgeführten CERT-Versuche

Zugrate [10^{-4} mm s $^{-1}$]	Dehnrage [10^{-7} s $^{-1}$]	Temp. [°C]	Bruchlast ^(a) [Nmm $^{-2}$]	Festigkeit ^(a) [Nmm $^{-2}$]	Zeit bis zum Bruch [h]	Zeit im plast. Bereich [h]	Dehnung [%]	SpRK
8,61	246	155	322,2	530,1	2,8	2,6	23,5	-
1,72	49	155	363,8	540,5	15,0	13,8	27,6	-
0,344	9,8	156	353,4	540,5	71,3	65,2	24,3	-

a) Werte beziehen sich auf den Probenquerschnitt S_0 vor Versuchsbeginn

Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, Begasung mit synthetischer Luft

Proben wurden vor Versuchsbeginn 7 Tage in der siedenden 60%igen NaOH ausgelagert

Tabelle 3A: Ergebnisse der mit geschweißten Proben des Werkstoffs 1.4462 durchgeführten CERT-Versuche

Zugrate [10^{-4} mms $^{-1}$]	Dehnrage [10^{-7} s $^{-1}$]	Temp. [°C]	Bruchlast ^{a)} [Nmm $^{-2}$]	Festigkeit ^{a)} [Nmm $^{-2}$]	Zeit bis zum Bruch [h]	Zeit im plast. Bereich [h]	Dehnung [%]	SpRK
8,61	246	160	380,2	539,6	2,5	2,17	21,1	-
1,72	49	153	406,3	572,9	12,3	10,5	19,3	-
0,344	9,8	156	395,8	552,1	61,2	52,3	19,4	-

a) Werte beziehen sich auf den Probenquerschnitt S_0 vor Versuchsbeginn

Versuchsbedingungen: 60%ige NaOH, N₂-Begasung

Proben wurden vor Versuchsbeginn 7 Tage in der siedenden
60%igen NaOH ausgelagert

Tabelle 4A: Ergebnisse der mit den Werkstoffen 1.4462 und URANIUS 50 unter Potentialkontrolle durchgeführten CERT-Versuche

Werkstoff	Bruchlast ^(a) [Nmm ⁻²]	Festigkeit ^(a) [Nmm ⁻²]	Zeit bis zum Bruch [h]	Zeit im plast. Bereich [h]	Dehnung [%]	Potential [mV _H]	Stromdichte lg j [Acm ⁻²]	SpRK
1.4462	437,5	656,3	16,2	14,4	27,0	-400 anod.	-4,32	-
"	463,5	664,6	14,9	13,3	24,5	-600 "	-4,3	-
"	467,7	634,0	14,7	13,1	23,5	-650 "	-4,23	-
"	457,3	637,1	15,35	13,75	24,2	-700 "	-3,78	-
"	467,7	634,0	13,9	12,4	22,7	-752 "	-3,56	-
"	436,5	639,2	14,9	13,3	25,4	-800 "	-2,9	-
"	436,5	613,2	14,86	13,3	24,9	-900 "	-3,09	-
"	503,1	654,2	14,7	12,9	23,0	-970 kath.	-2,0	-
"	489,6	640,6	15,1	13,6	24,0	-1044 "	-0,74	-
"	496,8	648,3	14,9	13,1	23,0	-1080 "	+0,08	+
1.4462*	509,4	655,2	11,85	10,1	18,0	-700 anod.	-4,04	-
"	505,2	654,2	12,0	10,5	18,0	-1002 kath.	-1,6	-
URANIUS 50	502,1	583,3	17,9	16,5	31,7	-700 anod.	-4,0	-
"	411,5	451,0	12,3	11,1	17,7	-960 R _H	-	-
"	491,7	552,1	15,2	13,6	24,6	-982 kath.	-1,65	-
"	493,2	550,8	14,9	13,5	24,8	-1083	+0,075	+

a) Werte beziehen sich auf den Probenquerschnitt S₀ vor Versuchsbeginn

* Proben mit Schweißnaht

Versuchsbedingungen: 60%ige siedende NaOH, N₂-Begasung

Zugrate: $1,72 \cdot 10^{-4}$ mms⁻¹, Dehnrate: $49 \cdot 10^{-7}$ s⁻¹

LEBENS LAUF

Iris Lewandowski geb. Aubel

16.4.1958	in Essen-Werden geboren
1965 - 1968	Besuch der Gemeinschaftsschule Nordstr. in Velbert
1968 - 1977	Besuch des Städt. Gymnasiums Friedrich-Ebert-Str. in Velbert
18.6.1977	Abitur
WS 1977/78	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
31.3.1980	Vordiplomprüfung
Juni 1983 - Mai 1984	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie: "Pyrolyse-Gaschromatographie von Polymeren"
23.5.1984	Diplomprüfung
Juli 1984	Beginn der Dissertation am Lehrstuhl für Technische Chemie
seit Juli 1984	Wiss. Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Technische Chemie
Oktober 1984	Heirat mit Hans Lewandowski

